



Tiago Miguel Vicente David dos Santos

Licenciado em Ciências de Engenharia Física

**Desenvolvimento de um Sistema para
Medição de Correntes de Descarga
Fotoinduzida em Fotoeletretes**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Física

Orientador: Professor Doutor Paulo António Martins Ferreira Ribeiro, Professor
Auxiliar, FCT NOVA

Co-orientadora: Professora Doutora Maria de Fátima Guerreiro de Silva
Campos Raposo, Professora Associada com Agregação, FCT NOVA

Júri:

Presidente: [Nome do presidente do
júri]

Arguentes: [Nome do arguente 1]

Vogal: [Nome do vogal 1]



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Novembro de 2020

Desenvolvimento de um Sistema para Medição de Correntes de Descarga Fotoinduzida em Fotoeletretes

Copyright © Tiago Miguel Vicente David dos Santos, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Aos meus pais e meu irmão.

Agradecimentos

A terminar esta etapa tão importante da minha vida, gostaria de deixar um agradecimento a todos os que direta ou indiretamente fizeram parte desta etapa, e que, de uma forma ou de outra ajudaram a alcançar este objetivo.

Quero agradecer ao meu orientador, Professor Doutor Paulo Ribeiro, o profissionalismo, a dedicação, a disponibilidade, a paciência e o apoio que estiveram sempre presentes ao longo desta etapa, sem os quais este trabalho não seria possível. Agradeço-lhe os conselhos, as sugestões e a transmissão de conhecimento ao longo do meu percurso académico.

Queria também agradecer ao Sr. Afonso Moutinho e ao Fábio Evangelista, técnicos do departamento de Física, pela disponibilidade, profissionalismo, ajuda e também pelos conselhos e sugestões durante este período difícil que todos nós atravessamos.

Por fim, mas de todo menos importante, agradecer à minha família, em especial aos meus pais pela oportunidade, pela dedicação, paciência e apoio que me deram ao longo de todo o percurso académico, agradecer-lhes a educação e os valores que me transmitiram. Esta dissertação é em grande parte possível graças a vocês. Agradecer ainda a todos os familiares e amigos que sempre estiveram ao meu lado e me apoiaram, à minha namorada por todo o apoio, incentivo e carinho demonstrados ao longo destes anos.

Obrigado a todos por nunca terem deixado de acreditar em mim e por me terem ajudado e apoiado.

Resumo

Atualmente é cada vez mais necessário arranjar alternativas aos combustíveis fósseis, com o intuito de produzir energia a partir de fontes que sejam renováveis e que não tenham um impacto negativo no meio ambiente. Neste trabalho foi desenvolvido um sistema capaz de medir as correntes de carga e descarga de filmes finos do azo polímero poly[1-[4-(3-carboxy-4-hydroxyphenylazo)benzenesulfonamido]-1,2-ethanediyl, sal de sódio] (PAZO) quando irradiados com luz. Para esse efeito, foram produzidas várias amostras de filmes com PAZO em suportes sólidos com elétrodos interdigitados, preparados através das técnicas de derramamento e camada sobre camada e, desenvolvido um sistema para medir as correntes fotoinduzidas em filmes finos destas moléculas fotoativas. A corrente fotoinduzida por ação do campo eléctrico da luz, medida num circuito externo, é devida ao deslocamento de cargas no meio e orientação dos cromóforos dipolares, sendo que esta última resulta de sucessivos ciclos de reorientações em torno do grupo azo das formas *cis-trans-cis*, as quais são conducentes à reorientação dos cromóforos dipolares numa direção perpendicular ao campo eléctrico da luz. O meio adquire uma polarização líquida, e consequentemente, ocorrendo assim o armazenamento de energia no campo eléctrico nele criado.

O sistema desenvolvido permitiu medir as correntes de carga fotoinduzida e descarga em filmes finos de moléculas fotoativas, possibilitando assim o estudo da capacidade de armazenamento de carga em filmes de materiais fotoativos.

Palavras chave: Fotoeletrete, filmes finos, PAZO, *cis-trans-cis*, carga fotoinduzida, elétrodos interdigitados, sistema de medição.

Abstract

Currently, it is increasingly necessary to find alternatives to fossil fuels, in order to produce energy from sources that are renewable and that do not have a negative impact on the environment. In this work a system was developed capable of measuring the loading and unloading currents of thin films of the azo polymer poly[1-[4-(3-carboxy-4-hydroxyphenylazo)benzenesulfonamido]-1,2-ethanediyl, sodium salt] (PAZO) when irradiated with light. For this purpose, several of the PAZO thin films were produced on solid substrates with interdigitated electrodes, prepared using the techniques of pouring and layer on the layer, and a system was developed to measure how photoinduced currents in thin films of these photoactive molecules. The photoinduced current caused by the electric field of light, measured in an external circuit, is due to the displacement of charges in the middle and the orientation of the dipolar chromophores, the latter resulting from successive cycles of reorientations around the azo group of *cis-trans* forms. *-cis*, such as which are conducive to the reorientation of dipole chromophores in a direction perpendicular to the electric field of light. The medium thus acquires a liquid polarization, and consequently, thus storing energy in the electric field created therein.

The developed system evaluating as currents of photoinduced charge and discharge in thin films of photoactive molecules, thus enabling the study of the capacity of charge storage in films of photoactive materials.

Keywords: Photoelectret, thin films, PAZO, *cis-trans-cis*, photoinduced charge, interdigitated electrodes, measurement system.

Índice

Índice de figuras e tabelas	xv
Siglas e acrónimos.....	xviii
Lista de Símbolos.....	xx
Introdução	1
Revisão bibliográfica	4
2.1 Eletretes para coleta de energia	4
2.2 Fotoeletrete.....	6
2.3 Produção de Fotoeletretes.....	10
2.4 Medição de Correntes em Fotoeletretes.....	10
Materiais e métodos experimentais	13
3.1 Materiais.....	13
3.1.2 PAZO.....	16
3.1.3 Suportes Interdigitados	17
3.2 Técnicas de Produção dos filmes.....	19
3.2.1 Produção de filmes por Camada sobre Camada (Layer by Layer)	20
3.2.2 Produção de filmes pela técnica de derramamento	21
3.3 Sistema de medição de correntes fotoestimuladas.....	22
3.3.1 Picoamperímetro.....	24
3.3.2 Aquisição de dados.....	27
Resultados e discussão	29
4.1 Medidas e tratamento de dados.....	29
4.2 Conclusões.....	34
Conclusão e perspectivas futuras.....	35
5.1 Conclusão	35
5.2 Perspectivas futuras	36
Bibliografia.....	37

Índice de figuras e tabelas

Figura 2.1: (a) Configuração e perfil de carga quando a membrana é carregada. (b) Perfil de carga da amostra original após a remoção do campo elétrico. (c) Perfil de carga após a superfície ser limpa com álcool. (d) Perfil de carga da amostra limpa após a produção da carga de indução. Adaptado de [14].	5
Figura 2.2: Representação da polarização da molécula de azobenzeno. Adaptado de [37].	8
Figura 2.3: Ilustração da orientação aleatória dos cromóforos na presença de luz não polarizadas (a), e a orientação quando está presente luz polarizada (b,c). E e K correspondem ao campo elétrico e ao vetor de onda respectivamente. Adaptado de [40]	9
Figura 2.4: Configuração experimental para medição de corrente PSD. Adaptado de [46].	11
Figura 3.1: Esquema ilustrativo das estruturas a) do benzeno [48] e b) do grupo azo [49].	13
Figura 3.2: Esquema do ciclo <i>trans-cis-trans</i> [51].	14
Figura 3.3: Esquema ilustrativo da taxa de conversão num processo de fotoisomerização.	15
Figura 3.4: Estrutura molecular do PAZO [54].	16
Figura 3.5: Espectro de absorção de uma solução de PAZO, obtido por espectroscopia UV-Visível e respetiva deconvolução de bandas evidenciando as transições $\pi - \pi^*$ e $n - \pi^*$. Adaptado de [7].	17
Figura 3.6: Imagem dos suportes interdigitados a) de vidro [55] b) de cerâmica [56].	18
Figura 3.7: Medição da capacitância e da resistência do sensor de vidro.	19
Figura 3.8: Ilustração do procedimento experimental para a construção da camada sensorial [58].	20
Figura 3.9: Ilustração da técnica de derramamento, à esquerda, e uma imagem de um suporte de cerâmica com filme, à direita.	21
Figura 3.10: Esquematisação da montagem experimental desenvolvida para a medição de correntes fotoestimuladas.	22
Figura 3.11: Imagens do laser (à esquerda) e do polarizador (à direita).	23
Figura 3.12: Imagem do funcionamento do laser passando pelo polarizador, pela placa de 1/4 de onda e insidindo na caixa isoladora que contém a amostra.	23
Figura 3.13: a) Amostra no suporte; b) Caixa isoladora da amostra; c) Demonstração do laser a passar pelo polarizador e a passar no furo da caixa isoladora.	24
Figura 3.14: Esquema do circuito elétrico do picoamperímetro projetado.	25
Figura 3.15: Imagem do picoamperímetro projetado.	26
Figura 3.16: Imagem da fonte de tensão que se utilizou neste trabalho.	26
Figura 3.17: Imagem do osciloscópio iniciando o programa WaveSurfer.	27

Figura 3.18: Imagem do osciloscópio a analisar um sinal.	28
Figura 3.19: Imagem que mostra o programa a guardar a forma de onda num disco externo. ..	28
Figura 4.1: Gráfico da curva de carga e descarga da fotocorrente.	30
Figura 4.2: Ajuste à curva da carga do fotoeletrete.	31
Figura 4.3: Ajuste à curva da descarga do fotoeletrete.	32
Tabela 4.1: Tabela de tempos de carga e descarga obtida a partir dos dados dos ajustes.....	32
Tabela 4.2: Tabela de comparação de tempos de carga e descarga.	33

Siglas e acrónimos

DTE – Diariletenos

DTE-CN – 1,2-bis-[2-methyl-5-(pcyanophenyl)-3-thienyl]perfluorocyclopentene

FCT/UNL – Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa

PAZO – poly[1-[4-(3-carboxy-4-hydroxyphenylazo)benzenesulfonamido]-1,2-ethanediyl, sal de sódio]

PE – Polietileno

PP – Polipropileno

PSC – Corrente fotoestimulada

PSD – Descarga fotoestimulada

PVDF – Polivinilideno

Teflon-FEP – Fluoroetinelopropileno

Lista de Símbolos

- P - Polarização elétrica de rede permanente
- N - Moléculas dipolares não integrantes
- V - Volume das cavidades esféricas
- μ - Momento dipolar
- ϵ_{∞} - Constante dielétrica
- X - Estímulo externo
- $\langle \cos \theta \rangle$ - Orientação média dos momentos dipolares
- U - Densidade de energia elétrica armazenada
- ϵ_0 - Permittividade elétrica
- ΔP - Mudança na polarização
- ΔE - Mudança no campo elétrico externo
- $h\nu$ - Energia dos fótons
- ϕ - Rendimento quântico do processo fotocromico
- R - Taxa de conversão
- $\vec{\mu}$ - Momento dipolar da molécula cromófora
- \vec{E} - Intensidade da luz
- θ - Orientação do dipolo molecular relativamente ao campo elétrico da luz
- η - Metalização do sensor
- W - Largura de cada dedo do sensor
- G - Distância entre dedos do sensor
- I_s - Corrente de saída
- U_E - Tensão de entrada
- R - Resistência
- $I_{Descarga}$ - Intensidade do sinal transmitido
- I_{Carga} - Intensidade do sinal transmitido
- I_D - Fator associado à exponencial que representa a magnitude do processo
- I_C - Fator associado à exponencial que representa a magnitude do processo
- τ_D - Constante de tempo característica da descarga
- τ_C - Constante de tempo característica da carga

I - Irradiância do laser

c - Velocidade da luz

ε - Permissividade

$|\vec{E}_0|$ - Módulo da magnitude máxima do campo elétrico gerado pelo laser

Introdução

A substituição do uso de combustíveis fósseis e a supressão dos gases de efeito estufa, são dois problemas que se têm de se resolver em relação à demanda de energia e sustentabilidade [1]. Ao longo dos anos, a disseminação e o incentivo ao uso de fontes de energia renováveis, como o sol, o vento e a água tem sido importante no que diz respeito à produção de energia elétrica. A conversão da energia solar em eletricidade é uma das possíveis alternativas, mas em aplicações de larga escala é dispendiosa.

Mais ainda que a luz solar atinge a superfície da Terra com uma intensidade intermitente e imprevisível, fazendo com que a produção de energia seja difícil de ser distribuída requerendo unidades de armazenamento.

Avanços na nanotecnologia e na ciência dos materiais podem levar a novas soluções no que se refere a sistemas de conversão e armazenamento de energia solar eficientes e de baixo custo [2]. Por exemplo, os novos condensadores eletroquímicos, os supercondensadores [3]. Estes condensadores, são sistemas que exibem importantes vantagens como: altas densidades de armazenamento, maior tempo de vida útil, ciclos rápidos de carga e descarga e, portanto, espera-se que se torne a próxima geração de dispositivos de armazenamento de energia [4], [5].

Outro modo para desenvolver dispositivos de armazenamento de energia é o uso de materiais contendo moléculas altamente polarizáveis, que foram adequadamente orientadas para atingir uma polarização em equilíbrio. A energia elétrica pode então ser coletada num circuito elétrico fazendo com que a polarização varie sobre o seu valor constante, que pode ser implementado através de efeitos piezoelétricos, piroelétricos ou ambos, fazendo uso de dipolos moleculares sensíveis à luz que sofrem reações químicas desencadeadas pela luz incidente. Este conceito de eletrete não é novo e pode ser encontrado no livro de Sessler [6].

Nos últimos anos, o Grupo de Sistemas Moleculares Funcionais Da FCT/UNL tem se dedicado a compreender o efeito dinâmica de criação e relaxação de birrefringência fotoinduzida de moléculas de poli(1-(4-(3-carboxi-4-hidroxifenilazo)-benzenesulfonamida)-1,2-etanodiol) (PAZO) quando irradiadas com luz visível [7]. Estes estudos revelaram um comportamento geral do sinal de birrefringência diminuir com o aumento da temperatura, quer no processo de orientação, quer

no de relaxação. Os tempos característicos mostraram ter um comportamento do tipo Arrhenius cujas energias de ativação são dependentes da temperatura quando as moléculas interagem electrostaticamente com outras moléculas. Na relaxação verificou-se o comportamento inverso [7]. Mais ainda a presença de contraíões em filmes camada sobre camada de PAZO favorece a adsorção de PAZO mas dificulta a indução de birrefringência [8]. Identificaram-se também a existência de importantes reações ácido-base entre os grupos iónicos dos polieletrólitos, com repercussões na orientação e na relaxação de birrefringência. Em particular verificou-se que a diminuição da densidade de carga do polieletrólito aniónico facilita o processo de orientação, tornando a orientação dos cromóforos mais estável, dificultando por conseguinte a sua relaxação [8], [9].

Uma vez que o fenómeno de birrefringência está associado a orientação de grupos moleculares, realizaram-se estudos de criação de propriedades eletro-ópticas em filmes finos de PAZO através de polarização térmica, utilizando-se polarização elétrica direta ou polarização por descarga de corona. Os resultados obtidos revelaram um aumento do coeficiente eletro-ótico face a um aumento da temperatura ou da tensão de polarização [10].

Numa tentativa de converter energia solar em eletricidade bem como armazenar esta energia, Farinha [11], estudou a birrefringência induzida pela irradiação de filmes de PAZO com luz visível linearmente polarizada, proveniente de uma lâmpada de halogéneo, cujo espectro é semelhante ao da luz solar. Os seus resultados revelaram uma densidade de corrente máxima induzida de $2,45 \text{ nA/cm}^2$ e foi registada uma capacidade elétrica máxima de $5,03 \text{ mF/m}^2$. Estes estudos revelaram também que estes materiais podem apresentar características de fotoeletretes.

Desse modo, o estudo dos fotoeletretes torna-se bastante atrativo do ponto de vista de compreensão da fotocondução em sólidos, mas em especial tendo em atenção as várias aplicações práticas que podem daí surgir, imagine-se só que os telhados são cobertos por um plástico fino no qual se encontra depositado um filme fino com polímeros com propriedades de fotoeletretes e que podem gerar continuamente energia durante a exposição solar. Os fotoeletretes tornam-se também um tema de grande interesse devido ao facto de estes exibirem uma polarização persistente por meios da simples conversão da radiação em carga elétrica na presença de um campo aplicado.

Com base neste conhecimento adquirido, e tendo em conta que as correntes fotoinduzidas por ação do campo elétrico da luz, medida num circuito externo, são causadas pelo deslocamento de cargas no meio e orientação dos cromóforos dipolares, sendo que esta última resulta de sucessivos ciclos de reorientações em torno do grupo azo das formas *cis-trans-cis*, as quais são conducentes à reorientação dos cromóforos dipolares numa direção perpendicular ao campo elétrico da luz, o objetivo deste trabalho foi, o desenvolvimento de um sistema capaz de medir as correntes de carga e descarga de filmes finos do azo polímero poly[1-[4-(3-carboxy-4-hydroxyphenylazo)benzenesulfonamido]-1,2-ethanediyl, sal de sódio] (PAZO) quando irradiados com luz. Este sistema deve medir as correntes de carga fotoinduzida e descarga em filmes finos

de moléculas fotoativas, possibilitando assim o estudo da capacidade de armazenamento de carga em filmes destes materiais fotoativos. Portanto, este sistema permitirá a caracterização de materiais associados aos fotoeletretes.

Este trabalho foi dividido em 4 capítulos para além deste. No capítulo 2 é feita uma revisão bibliográfica sobre as técnicas, os materiais fotoativos e por fim o sistema que se inspirou à realização deste trabalho; no capítulo 3 são apresentados os materiais utilizados e a produção dos mesmo, as configurações experimentais das técnicas de caracterização e a descrição do sistema projetado e desenvolvido para medir corrente elétrica na ordem dos picoampere; o capítulo 4 é dedicado à análise e discussão dos resultados experimentais; no capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho desenvolvido, bem como as perspetivas futuras e algumas considerações para memória futura.

Revisão bibliográfica

Neste capítulo começa-se por apresentar, ainda que de forma sucinta, uma definição para os eletretes coletores de energia e uma descrição de como surgiram. É, também, realizada uma análise aos tipos de eletretes que têm vindo a ser desenvolvidos até hoje, sendo dada uma maior ênfase aos fotoeletretes. Este capítulo engloba, ainda, uma revisão do tipo de materiais utilizados na produção deste tipo de dispositivos, terminando com a apresentação do sistema externo que se pretende elaborar com este trabalho para a medição das cargas fotoinduzidas.

2.1 Eletretes para coleta de energia

Um eletrete é um conceito que já não é novo. O termo eletrete foi dado matemático e engenheiro elétrico inglês, Oliver Heaviside em 1885 [12] em analogia ao íman (magnete) por terem ambos dipolos. Este consiste num material dielétrico contendo uma permanente carga elétrica ou polarização, capaz de gerar um campo elétrico externo. Pesquisas em eletretes dielétricos tem-se tornado popular com o desenvolvimento de um microfone de eletrete em 1962 por West e Sessler [13]. A carga pode ser acumulada em certos materiais dielétricos para se tornarem eletretes em armadilhas de cargas quer seja à superfície ou dentro do material. Fig. 2.1.

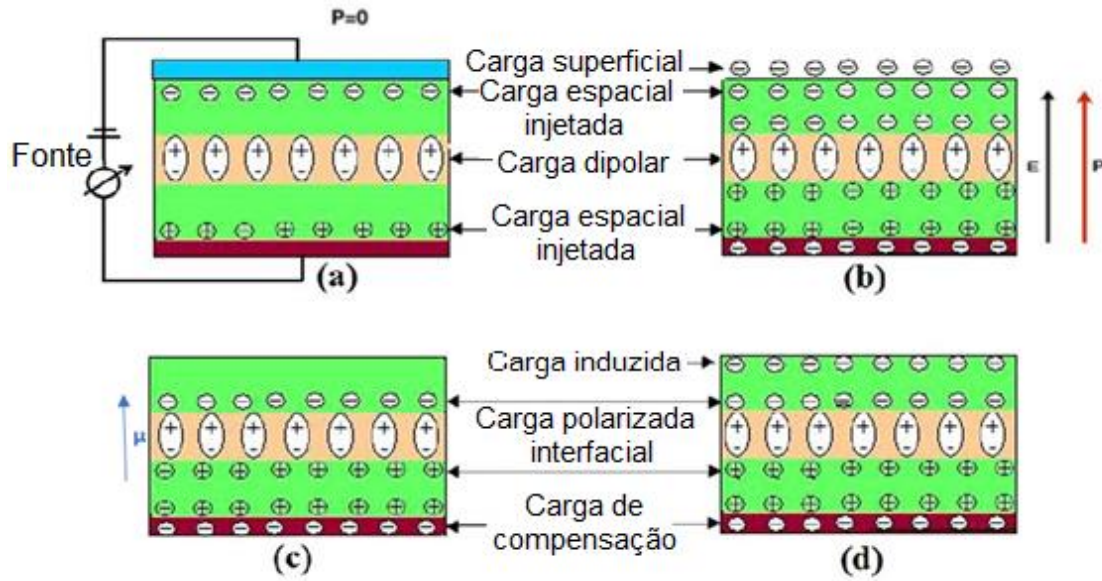


Figura 2.1: (a) Configuração e perfil de carga quando a membrana é carregada. (b) Perfil de carga da amostra original após a remoção do campo elétrico. (c) Perfil de carga após a superfície ser limpa com álcool. (d) Perfil de carga da amostra limpa após a produção da carga de indução. Adaptado de [14].

Uma vez polarizado, a energia elétrica é armazenada no material e pode ser convertida em energia elétrica, por exemplo, com um circuito externo.

Tem-se por exemplo, entre os mais investigados eletretes, a cera carnaúba [15], polietileno (PE), polipropileno (PP), fluoroetileno-propileno (Teflon-FEP) [16][17] e fluoreto de polivinilideno (PVDF) [18]–[21]. Em particular, tem havido interesse na investigação de eletretes ferroelétricos. Esses apresentam propriedades piezoelétricas e piroelétricas que podem ser usadas diretamente na obtenção de energia, bastando induzir diferenças na polarização através da aplicação de diferentes tensões físicas ou temperaturas. Isto pode ser observado segundo o modelo de Mopsik para polarização elétrica resultante de um meio dielétrico com N moléculas dipolares não integrantes com um momento dipolar μ , colocadas no centro de cavidades esféricas com dimensões conhecidas, dentre do meio dielétrico [22]. Sobre estas condições a polarização elétrica de rede permanente de um meio elétrico planar pode ser escrita em termos do momento dipolar molecular e da orientação média dipolar com a respetiva superfície dielétrica e pode ser determinada pela seguinte fórmula:

$$P = \frac{N}{V} \frac{\epsilon_{\infty} - 1}{3} \mu \langle \cos \theta \rangle \quad (1)$$

onde V é o volume das cavidades esféricas, ϵ_{∞} é a constante dielétrica a elevadas frequências, onde os dipolos já não seguem os campos elétricos e $\langle \cos\theta \rangle$ a orientação média dos momentos dipolares.

Em consequência, uma mudança na polarização do meio pode surgir de uma mudança na concentração do dipolo ou da ordem da orientação dipolar, pois as alterações na constante elétrica são consideradas desprezadas. Essas mudanças por exemplo, a respeito de um estímulo externo “ X ”, pode ser expresso por:

$$\frac{\partial P}{\partial X} = \frac{N}{V^2} \frac{\epsilon_{\infty} + 2}{3} \mu \langle \cos\theta \rangle \frac{\partial V}{\partial X} + \frac{\epsilon_{\infty} + 2}{3} \langle \cos\theta \rangle \frac{\partial \mu}{\partial X} + \frac{N}{V} \frac{\epsilon_{\infty} + 2}{3} \mu \frac{\partial \langle \cos\theta \rangle}{\partial X} \quad (2)$$

Além disso, mudanças na polarização dão origem a desequilíbrios na carga superficial e, portanto, a uma corrente elétrica se conectada a um circuito externo. Por exemplo, “ X ” pode ser a tensão ou pressão, temperatura ou o campo elétrico incluído na luz. Este efeito foi detetado em ferroeletritos PDVF e em PP através de efeitos piezoelétricos [23][24] piezoeltritos empilhados e fixados a uma massa sísmica foram propostos por Podrom et al. [25] filmes de fluoroetileno propileno em sanduíche com vazios paralelos carregados entre, foram propostos por Zhang et al. [26]. Cuadras também sugeriu células piroelétricas com base em titanato de zirconato de chumbo serigrafado (PZT) e PVDF para fornecer energia para sensores autônomos de baixa potência [27].

2.2 Fotoeletrete

O efeito fotoelétrico foi descoberto por Nadzhakov [28] em 1937 enquanto investigava as propriedades fotocondutoras do enxofre.

Como mencionado anteriormente, uma mudança na polarização num meio dielétrico pode ser, por exemplo, devida à luz, através da mudança do momento dipolar molecular como resultado de alguma reação fotoquímica, que altera a molécula ou a sua conformação. De um modo geral, a disposição adequada de um dipolo molecular quando interage com a luz, consiste em grupos aceitadores ligados a grupos com ligações do tipo π .

Um exemplo são os derivados dos diariltenos (DTE), conhecidos desde os anos oitenta, como uma molécula que se comuta e altera. Estas moléculas foto responsivas, têm não só duas formas isómeras, exibindo diferentes conformações, como também têm diferentes momentos dipolares. Em adição, essa comutação da conformação pode ser induzida por luz, com luz visível promovendo a abertura do anel aromático enquanto que a luz UV promove o seu fechamento.

Em Castagna et al. [29] propuseram a utilização de 1,2-bis-[2-methyl-5-(pcyanophenyl)-3-thienyl]perfluorocyclopentene (DTE-CN), para a criação de eletretes fotocromáticos para dispositivos de coleta de energia solar.

Esses dispositivos convertem diretamente a energia dos fótons em energia elétrica graças à modulação da polarização devido pela mudança do momento dipolar causada pela fotoreação. O DTE-CN com o seu momento dipolar em direção aos átomos de flúor, são incolores no formato de anel aberto e coloridos no formato de anel fechado. Foi proposto para esse dispositivo um condensador planar preenchido com um revestimento de DTE-CN com diferentes cores e momentos dipolares de acordo com o comprimento de onda que incide no dispositivo.

Recentemente, Castagna et al. [29] mostrou que eletretes que se baseiem em moléculas fotocromáticas podem ser usadas para coleta de energia, assim como um mecanismo para conversão de energia solar. O dispositivo consistia num condensador de placa paralela cheio com um material dielétrico dopado com um composto fotocromático, que apresenta momentos dipolares diferentes na forma incolor e colorida. O alinhamento dos cromóforos dipolares, para que as moléculas fotocromáticas fiquem alinhadas com o momento dipolar perpendicular às placas do condensador, permitem alcançar polarização permanente e, portanto, criam um campo elétrico externo.

Outro sistema molecular de interesse para a conversão da luz para energia elétrica são os derivados de azobenzeno. Nestas moléculas, a conjugação é mantida através dos anéis de benzeno e do carácter da molécula que é conferido por grupos doadores-aceitadores localizados no lado oposto ao anel de benzeno.

Os azobenzenos também têm provado ser candidatos nos campos da eletrônica ótica e fotônica [30]–[33]. As moléculas de azobenzeno são caracterizadas por duas principais bandas de absorção: uma banda de absorção de baixa energia, na região visível, e outra, em níveis mais altos de energia, na região ultravioleta. Em 1937, estudos realizados por Hartley revelaram as capacidades de foto-isomerização destas moléculas, ou a capacidade de reorganizar espacialmente à luz dum comprimento de onda adequado. Esse processo pode levar a uma grande birrefringência macroscópica num material volumoso contendo moléculas de azobenzeno [34].

As mudanças geométricas espaciais dos azobenzenos, e assim, a orientação induzida do dipolo pelos ciclos de *trans-cis-trans* de foto-isomerização, permite a reorientação dos cromóforos, processo este que ocorre mesmo à temperatura ambiente, sem necessidade de aumento da temperatura para melhorar a mobilidade dos cromóforos no meio. Os cromóforos do azobenzeno podem ser orientados através do uso de luz polarizada, através de um processo simples de seleção estatística. De facto, como os azobenzenos preferencialmente absorvem a luz polarizada ao longo de seu eixo dipolar de transição (o eixo mais longo da molécula), a probabilidade de absorver a luz varia com $\cos^2\theta$, onde θ é o ângulo entre a luz polarizada e o eixo dipolar das moléculas. Portanto, as moléculas orientadas paralelamente à luz polarizada

irão absorvê-la, enquanto as moléculas orientadas perpendicularmente não o farão [35]. Em outras palavras, para um certo ângulo de distribuição de cromóforos, alguns absorvem a luz polarizada, convertendo-se em *cis* e, em seguida, voltam à forma *trans* com uma orientação aleatória. Os cromóforos orientados perpendicularmente à luz polarizada não irão sofrer mais o processo de isomerização ou reorientação. Assim, enquanto a fonte de luz permanecer acesa, a concentração de cromóforos orientada perpendicularmente à luz elétrica polarizada aumenta constantemente até atingir o seu nível máximo de saturação. Depois deste processo, na direção perpendicular ao campo elétrico aplicado, foram induzidos no meio pela luz uma forte birrefringência (anisotropia do índice de refração) e também um dicroísmo (anisotropia do espectro de absorção) [36].

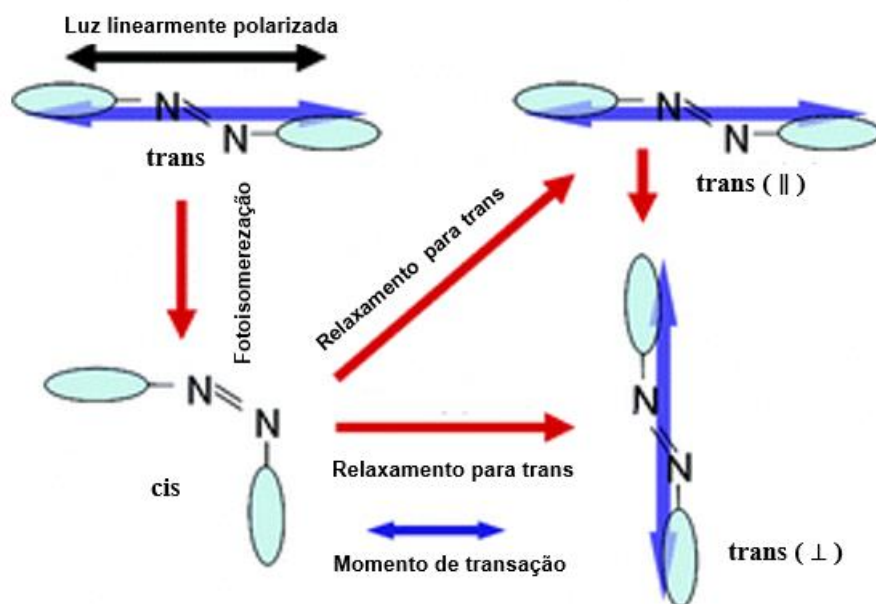


Figura 2.2: Representação da polarização da molécula de azobenzeno. Adaptado de [37].

Além disso, essa orientação fotoinduzida por luz polarizada é reversível, ou seja, a direção dos cromóforos pode ser alterada usando luz com um novo ângulo de polarização. A orientação aleatória dos cromóforos pode ser restaurada impingindo-a a meio com luz polarizada circular ou aquecendo-a, restaurando assim a entropia do sistema, mesmo com a luz solar não polarizada capaz de guiar os cromóforos ao longo do seu eixo de irradiação [38]. Além disso, essas moléculas também são conhecidas por serem polarizadas por luz solar, como é o caso de moléculas que contêm grupos azobenzeno [39].

Sobre a eficácia dos dispositivos fotoeletréticos em Castagna et al. [29] e, supondo que todos os dipolos mudam instantaneamente como resultado da reação de foto-isomerização, a mudança na polarização ΔP provocará uma mudança no campo elétrico externo ΔE , a densidade de energia elétrica armazenada, U , é dada por

$$U = \frac{\epsilon_0 \Delta E^2}{2} = \frac{1}{2\epsilon_0} (\Delta P)^2 \quad (3)$$

onde, ϵ_0 é a constante de primitividade elétrica ($\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2$). Tendo em conta a expressão (1) obtida pela modelação de Mopsik, que expressa a energia associada pela polarização por:

$$U = \frac{N}{2\epsilon_0 V} \left(\frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \langle \cos\theta \rangle \right)^2 (\Delta\mu)^2 \quad (4)$$

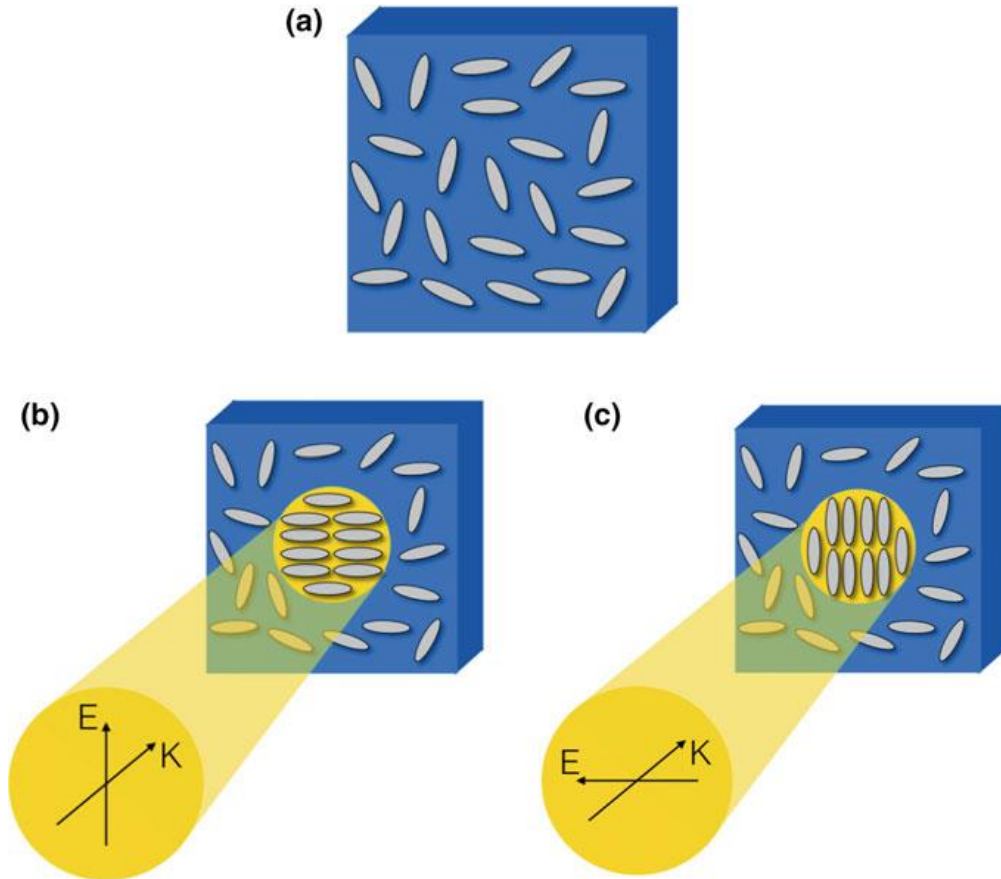


Figura 2.3: Ilustração da orientação aleatória dos cromóforos na presença de luz não polarizadas (a), e a orientação quando está presente luz polarizada (b,c). E e K correspondem ao campo elétrico e ao vetor de onda respetivamente. Adaptado de [40]

Considerando N/V fótons com energia $h\nu$ igual ao das moléculas fotocromicas no eletreto e ϕ o rendimento quântico do processo fotocromico, pode-se pôr a razão da eficiência U/u como:

$$\frac{U}{u} = \frac{N\phi}{2\epsilon_0 V h\nu} \left(\frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \langle \cos\theta \rangle \right)^2 (\Delta\mu)^2 \quad (5)$$

2.3 Produção de Fotoeletretes

Para se fazerem esses dispositivos é necessário preparar filmes ou revestimentos desses fotoeletretes. Essa preparação requer duas etapas básicas: a preparação de filmes uniformes com os recursos adequados de fotoabsorção e a realização da polarização do filme para alcançar uma polarização em equilíbrio no meio. Várias técnicas podem ser apontadas para produção de filmes finos orgânicos.

O método mais simples para preparar esses filmes a partir de materiais orgânicos é derramar num suporte sólido uma gota duma solução aquosa ou duma solução orgânica de material fotocromico. O solvente é então removido por evaporação, forçado ou não, e o material que fica na superfície não tem espessura ou rugosidade controlada. O segundo método mais fácil para preparar filmes finos com algum controle de espessura é através do método de *spincoating*. Esse método consiste em derramar uma gota da solução num suporte sólido, que está girando a uma velocidade angular determinada. Os filmes obtidos apresentam assim uma espessura regular.

A polarização em equilíbrio na rede é alcançada nos dispositivos contendo material fotoativo, através do alinhamento dos dipolos, que pode ser facilmente conseguido, quer por placas paralelas ou por descarga de corona [41]. Também pode ser conseguido por: feixe de elétrons [42], alinhamento ótico assistido [43], raios X ou até descarga por plasma.

2.4 Medição de Correntes em Fotoeletretes

Um método promissor para o estudo dos processos elétricos e dielétricos em sólidos é por excitação ótica (descarga fotoestimulada, PSD), em que transportadores de carga presos são libertados irradiando a amostra com luz monocromática. Os experimentos PSD iniciais (também chamadas de correntes fotoestimuladas, PSC) em materiais orgânicos foram realizados por

Brodrribb et al. no início dos anos 70. Comparado com métodos térmicos, o PSD oferece uma melhoria substancial na resolução de energia numa ampla gama de profundidades de armadilhas de cargas e permite a observação direta e precisa dessas armadilhas [44].

A carga presa pode ser excitada para formar a corrente quando a luz incide na amostra polarizada dentro de uma faixa de comprimento de onda selecionada. A faixa de comprimento de onda pode variar de 800 a 200 *nm*, o que depende da fonte de iluminação [45].

As medições de PSD na distribuição das armadilhas de carga são geralmente realizada no modo de escaneamento contínuo, isto é, a amostra é continuamente irradiada por luz monocromática cujo o comprimento de onda da luz diminui uniformemente com a irradiação durante esse período a corrente da PSD é registrada. O modo de escaneamento contínuo é considerado rápido e breve para investigar armadilhas de carga, mas existem problemas com este método. Durante a varredura contínua, a carga capturada em armadilhas com a mesma profundidade que a energia fotônica da luz monocromática não pode ser completamente libertada a tempo devido ao curto tempo de irradiação de cada energia do fóton e a limitada intensidade de luz monocromática. Isto leva inevitavelmente a maiores correntes de PSD no último período do escaneamento contínuo do que deveriam, devido ao libertação adicional da carga presa nas armadilhas mais rasas sob a irradiação de fótons de alta energia. Portanto, a distribuição intrínseca de cargas em dielétricos não pode ser obtida pelo modo de escaneamento contínuo [46].

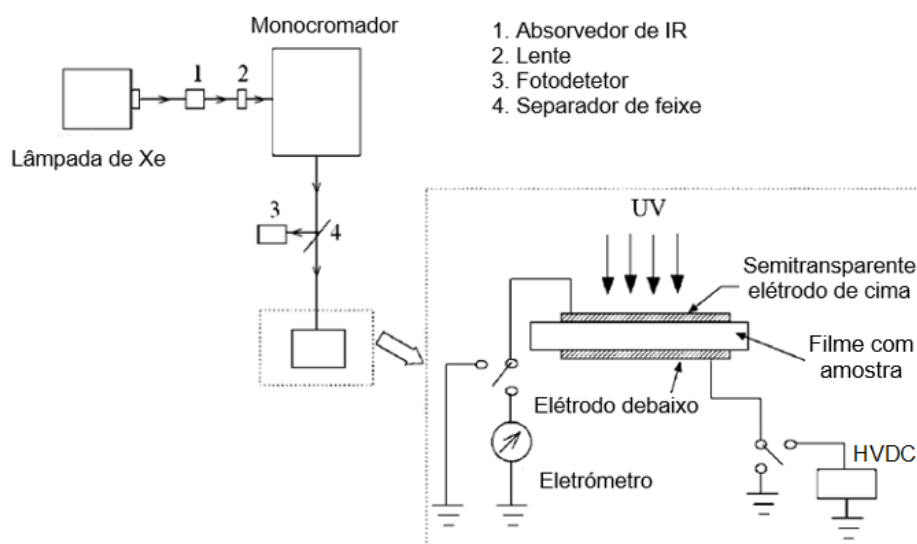


Figura 2.4: Configuração experimental para medição de corrente PSD. Adaptado de [46].

Um sistema de medição PSD, tal como na Figura 2.4, consiste em: uma fonte de luz monocromática geralmente por uma lâmpada de arco voltaico de 450 *W* de xénon (Oriol) ou de 1000 *W* de Hg-Xe e um monocromador (Photon Technology International) equipado com um filtro que passa luz ultravioleta de 250 *nm*. Uma pequena porção da luz é dividida num divisor de feixe e focada para um fotodíodo sensível à luz ultravioleta (Hamamatsu S1336-BQ). A corrente de descarga fotoestimulada pela luz é medida por um eletrómetro 6517A Keithley [47].

Materiais e métodos experimentais

Neste capítulo apresentam-se os materiais e as técnicas envolvidas na preparação dos filmes finos, bem como os métodos e sistemas experimentais utilizados nas medições das correntes fotoinduzidas em filmes finos de moléculas fotoativas.

3.1 Materiais

Os azobenzenos são compostos químicos constituídos por dois anéis benzênicos ligados entre si por uma ligação dupla entre dois átomos de azoto ($N=N$), sendo que os compostos que possuem uma ligação deste tipo fazem parte de um grupo denominado de grupo azo, tal como ilustrado na Figura 3.1.

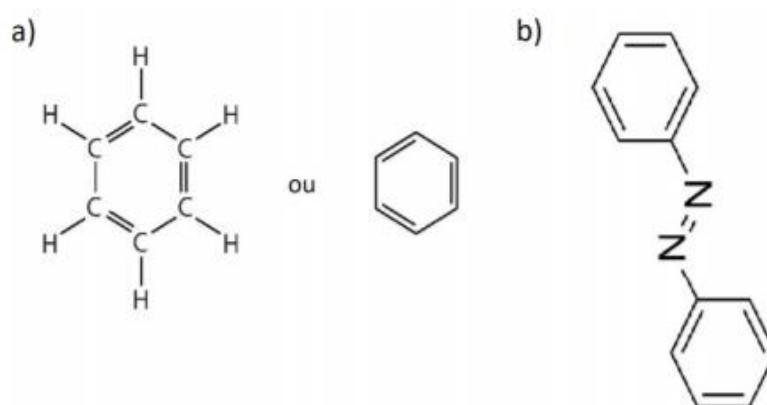


Figura 3.1: Esquema ilustrativo das estruturas a) do benzeno [48] e b) do grupo azo [49].

Estes compostos são designados de cromóforos pois dependendo dos substituintes dos anéis benzênicos, podem apresentar diferentes cores. Estes componentes apresentam duas bandas de absorção: uma de elevada energia (região do UV) e uma de baixa energia (região do vermelho visível). A absorção de energia mais alta está associada a uma transição molecular $\pi - \pi^*$ enquanto que a absorção de energia mais baixa vai corresponder a uma transição molecular $n - \pi^*$ [11]. Estes compostos são frequentemente utilizados na indústria têxtil, em tintas para cabelos, em corantes alimentares, em produtos de cosmética (entre outros), representando assim cerca de 60% a 80% de todos os corantes orgânicos [50].

Um aspeto interessante destes compostos é a sua capacidade de fotoisomerização. Este foi descoberto G. S. Hartley em 1937 [34] e manifesta-se pelo rearranjo espacial das moléculas sob a ação de luz de determinado comprimento de onda. As moléculas podem apresentar-se em duas conformações: *cis* ou *trans*. A Figura 3.2 apresenta um esquema do ciclo *trans-cis-trans*, também designado por ciclo de isomerização.

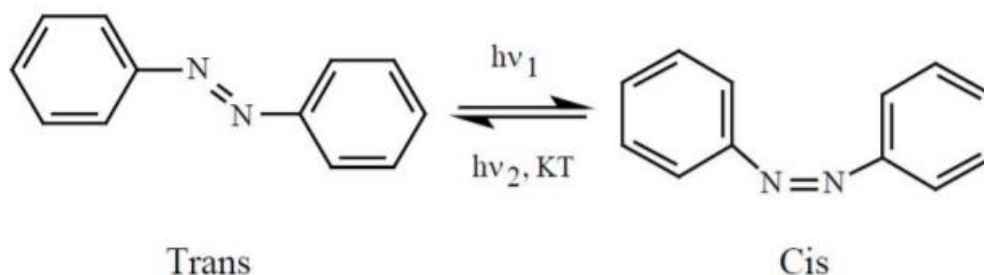


Figura 3.2: Esquema do ciclo *trans-cis-trans* [51].

Fazendo-se incidir luz numa destas moléculas, que se encontra na forma *trans*, dá-se uma promoção na conversão para a forma *cis*. No entanto, a forma *trans* é mais estável do ponto de vista energético do que a forma *cis*, pelo que as moléculas irão tender a regressar à forma *trans* com o decorrer do tempo. Para além do fator temporal, é possível induzir a conversão *cis-trans* através da irradiação de luz (com um comprimento de onda diferente do original) ou através de calor [32].

A fotoisomerização depende da taxa de conversão, R , que por sua vez depende da intensidade da luz incidente, bem como do coseno quadrático do ângulo formado entre o campo elétrico da luz incidente, \vec{E} , e o momento dipolar da molécula cromófora, $\vec{\mu}$. Se o campo elétrico da luz incidente for paralelo ao momento dipolar da molécula ($\theta = 0^\circ$), ocorre fotoisomerização. Caso estes sejam perpendiculares ($\theta = 90^\circ$) a taxa de conversão é nula e como tal não se verifica fotoisomerização. A Figura 3.3 ilustra este fenómeno.

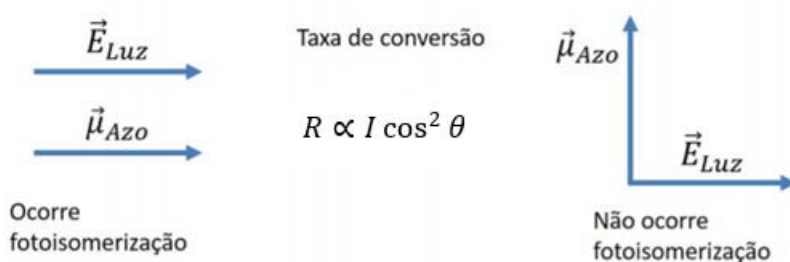


Figura 3.3: Esquema ilustrativo da taxa de conversão num processo de fotoisomerização.

A taxa de conversão depende da intensidade da luz e da orientação do dipolo molecular relativamente ao campo elétrico da luz, como de acordo com a expressão [52]:

$$R \propto I \cos^2 \theta \quad (6)$$

Graças ao facto de se poder induzir mudanças de conformação reversíveis nestas moléculas torna-as muito relevantes e úteis. Através destas mudanças de conformação, quando se encontram ligadas a outras estruturas podem provocar mudanças nas propriedades do meio em que se encontram, tais como a condutividade, a permeabilidade, afinidade de ligação, entre outras [53].

3.1.2 PAZO

Neste trabalho será estudado o polieletrólito aniônico poli(1-(4-(3-carboxi-4-hidroxifenilazo)-benzenesulfonamida)-1,2-etanodil) (PAZO), que na sua estrutura de cadeia polimérica *side-chain* (ramificação lateral) contém uma ligação dupla N ($N=N$), fazendo desta forma parte do grupo azobenzênico. Uma vez que o PAZO pertence ao grupo de moléculas azobenzênicas, é possível que este se oriente de duas formas distintas (*trans* e *cis*), sendo que à temperatura ambiente se encontra sob a forma *trans* por esta ser mais estável que a forma *cis*.

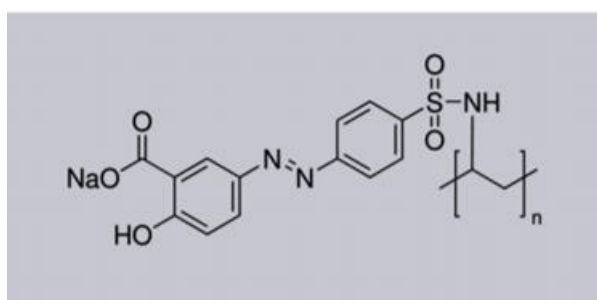


Figura 3.4: Estrutura molecular do PAZO [54].

Conforme ilustrado na Figura 3.4, o grupo cromóforo do PAZO é constituído por uma ligação dupla N entre dois anéis aromáticos, sendo que a um dos anéis se encontra ligado um ião negativo COO^- e um contra-ião Na^+ que compensa a carga negativa do COO^- . É graças a este grupo iónico que o PAZO apresenta características de polieletrólito, podendo dissolver-se em água (onde se dá a dissociação deste grupo iónico) [7].

Este grupo cromóforo apresenta absorção na região do ultravioleta-visível (UV visível), apresentando uma coloração vermelha [7][40]. O espectro de absorção do PAZO exhibe uma banda de absorção de maior intensidade a 360 nm (região do ultravioleta) associada a uma transição do tipo $\pi - \pi^*$ e uma banda de menor intensidade a 434 nm (região do visível) associada a uma transição $n - \pi^*$, Figura 3.5.

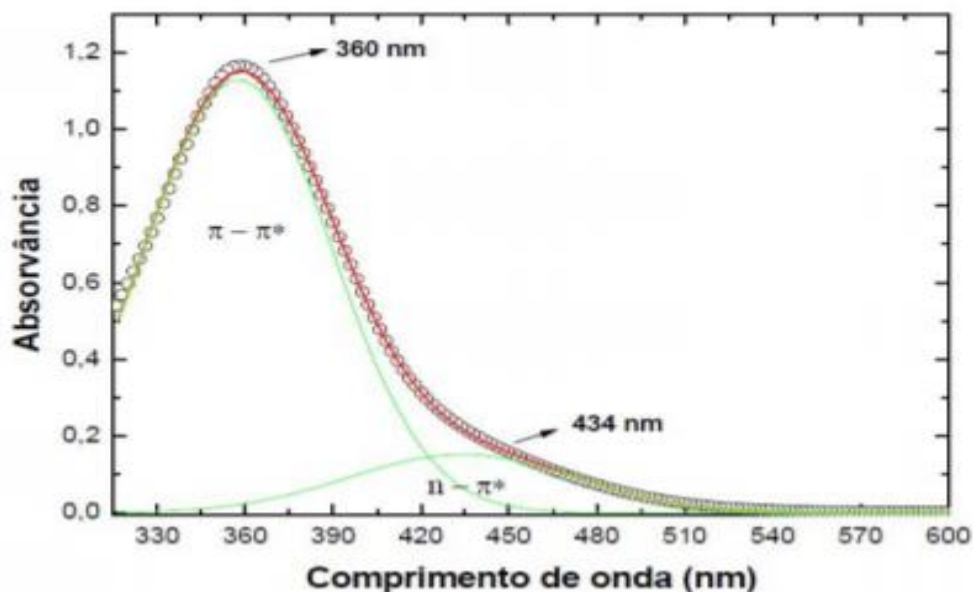


Figura 3.5: Espectro de absorção de uma solução de PAZO, obtido por espectroscopia UV-Visível e respetiva deconvolução de bandas evidenciando as transições $\pi - \pi^*$ e $n - \pi^*$. Adaptado de [7].

O peso molecular por monómero do PAZO ($C_{15}H_{12}N_3NaO_5S$) utilizado é de $369,328 \text{ g/mol}$. O polímero foi adquirido à Sigma-Aldrich®, sendo a sua toxicidade classificada como irritante, pelo que, o seu manuseamento requer o uso de bata, de luvas e de óculos de proteção.

3.1.3 Suportes Interdigitados

Os suportes adquiridos à Metrohm DropSens®, são constituídos por substratos sólidos isolantes de vidro BK7 com um sistema de dois elétrodos de ouro interdigitados compostos por 250 “dedos” cada um. O suporte tem dimensões $22,8 \times 7,6 \times 0,7 \text{ mm}$ e cada “dedo” apresenta uma espessura e um espaçamento ao “dedo” seguinte de $10 \mu\text{m}$. E também se utilizou um substrato sólido isolante de cerâmica com dois elétrodos de ouro compostos por 16 “dedos” cada um. O substrato tem dimensões $22,8 \times 7,0 \times 1,0 \text{ mm}$ e cada “dedo” apresenta uma espessura e um espaçamento ao “dedo” seguinte de $200 \mu\text{m}$. A configuração interdigitada dos elétrodos do sensor permite um aumento da sensibilidade bem como dos limites de deteção, sendo apropriados para o desenvolvimento de biossensores específicos e outros estudos

electroquímicos. Uma das principais vantagens destes elétrodos é permitirem trabalhar com baixos volumes de amostra [55], [56]. A Figura 3.6 a) mostra uma imagem do sensor de vidro e em b) a do suporte de cerâmica.



Figura 3.6: Imagem dos suportes interdigitados a) de vidro [55] b) de cerâmica [56].

O seu princípio de funcionamento é semelhante ao de um condensador: as bandas condutoras de ouro funcionam como as placas de um condensador, não se tocam, e quando é aplicada uma diferença de potencial entre as mesmas, forma-se um campo elétrico do potencial positivo para o negativo.

Com esta configuração específica do sensor é possível um aumento da sensibilidade e dos limites de deteção, e a capacitância final do dispositivo assim formado dependerá da espessura do filme depositado.

Considerando a distância entre dedos, η , a largura de cada “dedo”, W , e a distância entre “dedos”, G , a metalização é calculada através da seguinte expressão:

$$\eta = \frac{W}{W+G} \quad (7)$$

O valor de η é adimensional e é dado num valor decimal, que pode ser transformado em percentagem e que influencia a resposta em frequência do sensor. No caso dos sensores de vidro da Metrohm DropSens®, cada “dedo” tem $10 \mu m$ de largura (W) e $10 \mu m$ de distância entre “dedos”, resultando no valor de 0.5 ou 50% para η , significando que existe 50% de metalização, ou seja, metade da área sensorial está metalizada [57].

Assim, como para os sensores de vidro da Metrohm DropSens®, existe um valor de η de 50%, para os sensores de cerâmica também vai ser igual, pois o espaçamento de cada dedo é de $200 \mu m$, e cada largura de dedo, também é de $200 \mu m$.

Foi medido com o auxílio de um medidor LCR, a capacitância e a resistência dos suportes com filme. Para a amostra de vidro deu $260 \pm 2 \text{ nF}$ para a capacitância e cerca de $106 \pm 2 \text{ k}\Omega$ para a resistência, como mostra a Figura 3.7. Para a amostra de cerâmica, deu cerca de $120 \pm 2 \text{ pF}$ para a capacidade e $7,0 \pm 0,5 \text{ M}\Omega$ para a resistência interna.

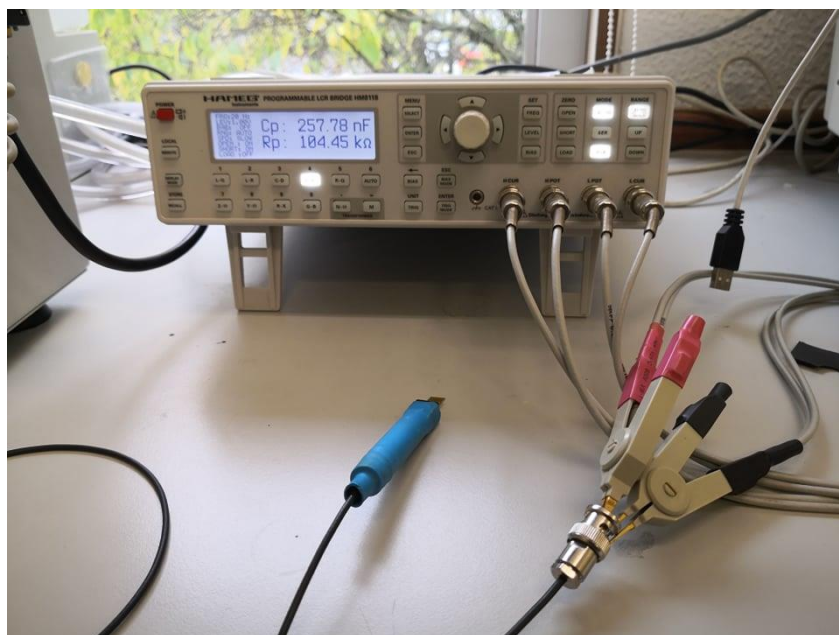


Figura 3.7: Medição da capacitância e da resistência do sensor de vidro.

3.2 Técnicas de Produção dos filmes

Seguem-se as técnicas de deposição de filmes finos poliméricos utilizadas neste trabalho para a produção dos filmes de PAZO.

3.2.1 Produção de filmes por Camada sobre Camada (Layer by Layer)

A técnica de camada sobre camada foi desenvolvida em 1966 por Iler [34] e consiste na deposição alternada de materiais de carga oposta sobre suportes resultante da absorção a partir de solução. Esta técnica foi revista décadas mais tarde, em 1992, por Decher et al [35] o qual apresentou uma proposta inovadora no sentido da utilização de polieletrólitos na produção de filmes finos pela técnica de camada sobre camada, permitindo assim que uma maior quantidade de materiais pudessem ser utilizados neste processo. A imersão em cada solução ocorre durante um período adequado para que as moléculas carregadas se possam adsorver na superfície através da interação eletrostática. Os processos de lavagem e secagem permitem a remoção das moléculas que não adsorveram. De seguida repete-se este ciclo até se atingir o número de bicamadas desejado.

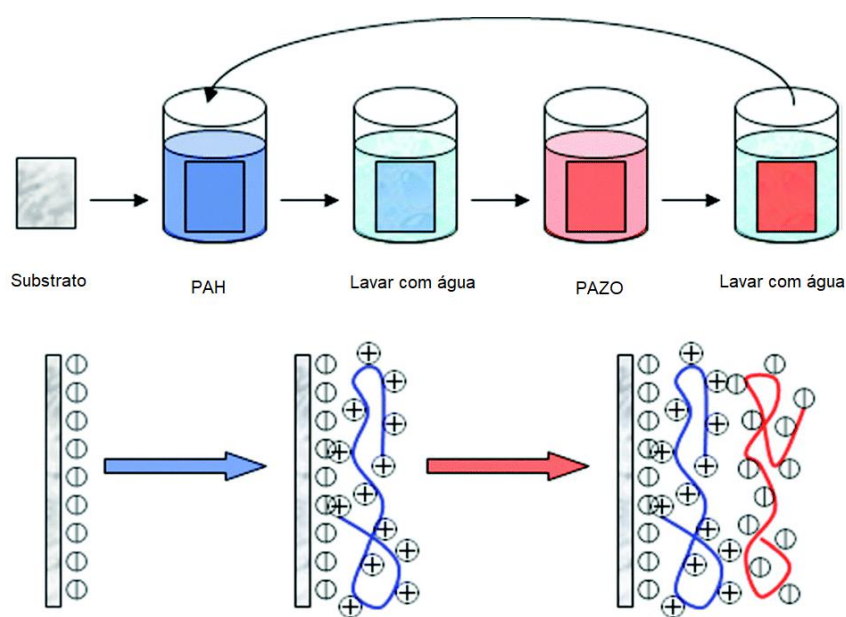


Figura 3.8: Ilustração do procedimento experimental para a construção da camada sensorial [58].

Na Figura 3.8, corpo do sensor é mergulhado numa solução catiónica de PAH, para criar a primeira camada do filme, depois o corpo do sensor passa por uma solução de lavagem de água. O substrato, em seguida, é mergulhado na solução aniónica de PAZO, para criar a segunda camada do filme e passa novamente por uma solução de lavagem de água.

No início deste trabalho a técnica camada sobre camada foi considerada para ser usada por todo o trabalho, mas não deu certo. Por ser era uma técnica muito dispendiosa em tempo, devido a se querer fazer mais de 20 bicamadas. Onde cada camada demoraria cerca de 10 minutos a ser feita. E, por não se ter acesso ao equipamento de tratamento das superfícies dos substratos, por o laboratório de superfícies está fechado.

3.2.2 Produção de filmes pela técnica de derramamento

Neste trabalho todos os filmes foram produzidos pela técnica de derramamento. Tal como a Figura 3.9 mostra, usou-se uma micropipeta para pipetar uma solução constituída por 9,75 miligramas de PAZO diluído em 5 mililitros de metanol. Pipetou-se 13,5 microlitros em mono e bicamada.



Figura 3.9: Ilustração da técnica de derramamento, à esquerda, e uma imagem de um suporte de cerâmica com filme, à direita.

3.3 Sistema de medição de correntes fotoestimuladas

Neste trabalho, para se medirem as correntes fotoinduzidas em filmes finos, foi implementado um sistema de medida dedicado. O sistema foi montado numa bancada ótica para melhor suporte. Esse sistema consiste numa fonte de luz, componentes óticos e porta amostras. Foi ainda desenvolvido um picoamperímetro para medição das correntes fotoinduzidas. Na Figura 3.10 encontra-se esquematizada a montagem experimental desenvolvida.

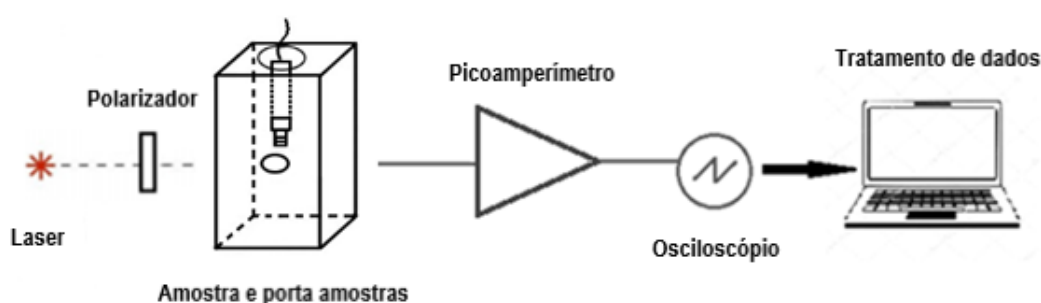


Figura 3.10: Esquematização da montagem experimental desenvolvida para a medição de correntes fotoestimuladas.

Utilizou-se, neste trabalho, um laser com comprimento de onda de 532 nm com 60 mW como fonte de luz. A razão para a escolha deste comprimento de onda deve-se ao facto de este comprimento ser suscetível de induzir orientação dipolar via fotoisomerização e consequentemente gerar uma corrente externa. Um polarizador permite o campo elétrico da luz numa dada direção. No caso particular, o eixo do polarizador foi orientado numa direção por forma a que o campo elétrico esteja paralelo à dos dedos dos elétrodos interdigitados, induzindo assim orientação dipolar numa direção perpendicular a esta. As amostras, suportes com elétrodos interdigitados com filme depositado. São colocadas num porta amostras que contém as conexões elétricas para o picoamperímetro. O porta amostras é blindado através de um invólucro metálico que contém um orifício que permite a passagem da luz do laser. O transiente de corrente foi medido através do picoamperímetro é registado num osciloscópio digital. Foi ainda utilizada uma placa de $\frac{1}{4}$ de onda entre o polarizador e a amostra como mostra a Figura 3.12 para restituir polarização aleatória nas amostras após cada medida.

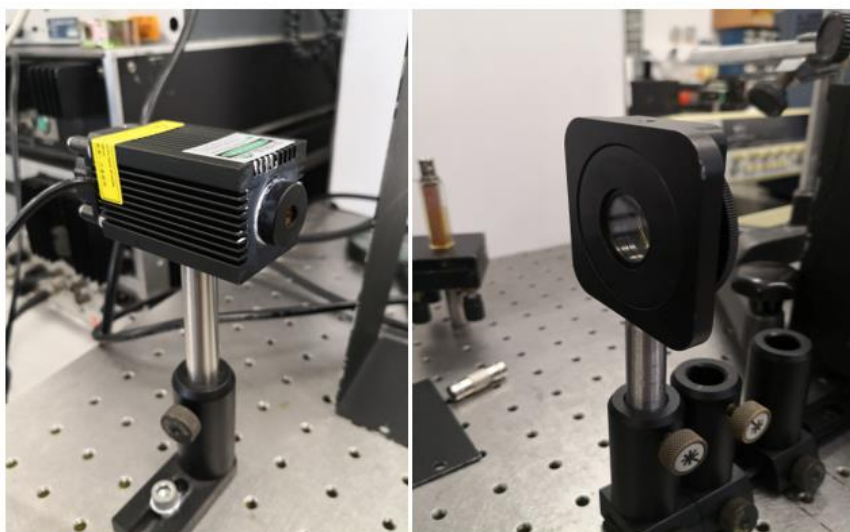


Figura 3.11: Imagens do laser (à esquerda) e do polarizador (à direita).

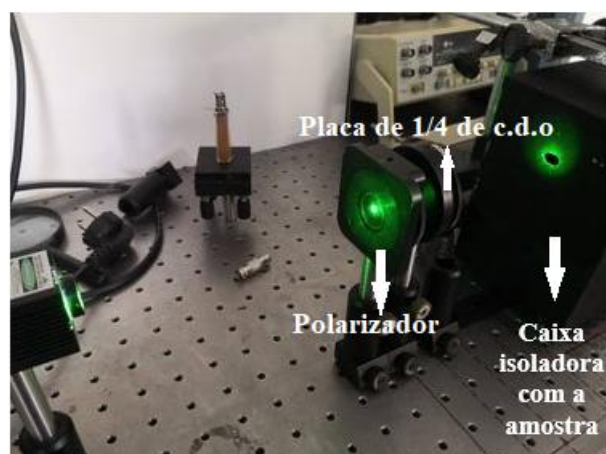


Figura 3.12: Imagem do funcionamento do laser passando pelo polarizador, pela placa de 1/4 de onda e insidindo na caixa isoladora que contém a amostra.

3.3.1 Picoamperímetro

A fotocorrente gerada na amostra pela luz é medida num picoamperímetro, sendo a ligação amostra-picoamperímetro feita através de um conector dedicado. Este, consiste em dois pinos, que ligam aos elétrodos do suporte, que por sua vez estão conectados a um cabo BNC, que é ligado ao picoamperímetro. Conforme referido, esta conexão necessita uma blindagem por forma a que os ruídos eletromagnéticos não interferissem com as medições de correntes muito baixas. A blindagem foi conseguida através de um invólucro metálico no qual foram feitos dois furos, um para a sonda ficar dentro da caixa e outro para o laser passar, como está representado na Figura 3.13, onde o primeiro tem cerca de $16,00\text{ mm}$ de diâmetro e o segundo furo composto por dois furos intercetados com diâmetros de $7,00\text{ mm}$. É de referir que a amostra foi colocada cerca de $35,0 \pm 0,5\text{ cm}$ e esta é fixa por uma garra presa por uma noz num suporte universal.

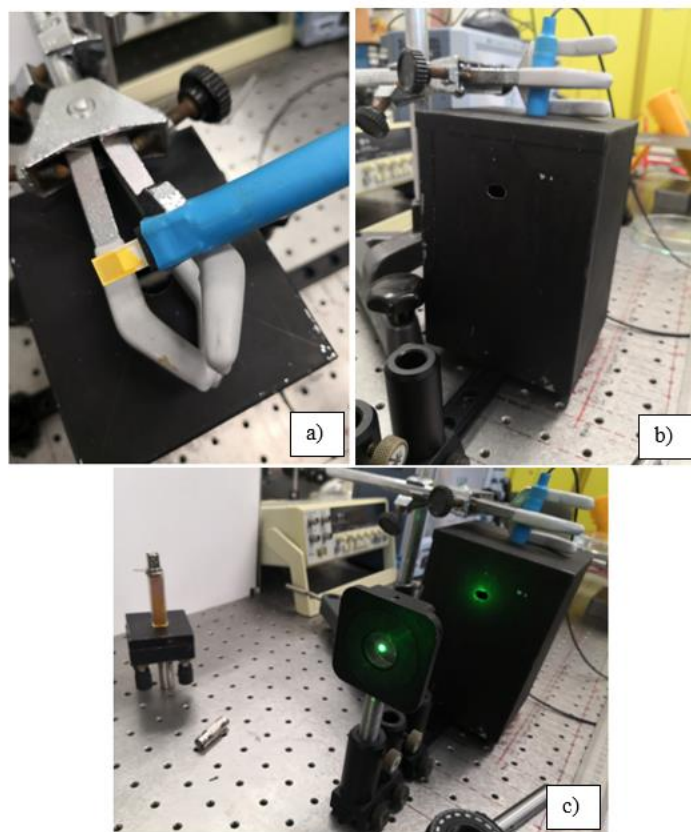


Figura 3.13: a) Amostra no suporte; b) Caixa isoladora da amostra; c) Demonstração do laser a passar pelo polarizador e a passar no furo da caixa isoladora.

Para se poder adquirir no osciloscópio os transitórios de fotocorrentes, foi projetado um picoamperímetro com um amplificador operacional de elevada impedância, o CA3420, configurado como conversor corrente-tensão conforme ilustrado na Figura 3.15. Foi usada uma resistência de $1\text{ G}\Omega$ na retroação o que vai originar uma relação de uma saída na ordem dos milivolt por picoampere de acordo com a equação (8):

$$I_s = \frac{U_E}{R} \quad (8)$$

Onde I_s é a corrente de saída, U_E é a tensão de entrada e R é a resistência de $1\text{ G}\Omega$ representado na Figura 3.14.

Alimentou-se o amplificador com uma fonte de alimentação de $\pm 3.0\text{ V}$. Ainda se colocou dois condensadores à entrada do amplificador por causa da antiga fonte de tensão projetada. Mediu-se no osciloscópio, através do RMS (*Root Mean Square*), o valor do ruído em AC do picoamperímetro e este tem cerca de $850 \pm 50\text{ }\mu\text{V}$, valor este que é bastante elevado para valores medidos na ordem dos mV .

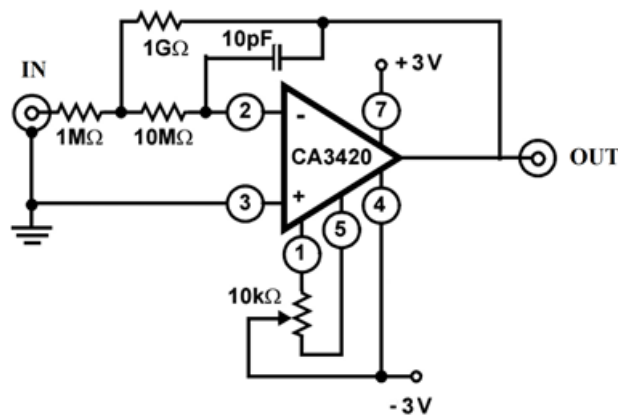


Figura 3.14: Esquema do circuito elétrico do picoamperímetro projetado.

O amplificador operacional do picoamperímetro projetado na Figura 3.14 trabalha a correntes de entrada excecionalmente baixas, tipicamente abaixo dos $0,2\text{ pA}$, o que é ideal para este trabalho. A resistência de $1\text{ G}\Omega$ faz com que este circuito cubra um range de $\pm 0,15\text{ pA}$. Uma proteção transitória de *input* é fornecida pela resistência de $1\text{ M}\Omega$ em série com a entrada. A resistência de $10\text{ M}\Omega$ conectada ao pino 2 do amplificador CA3420 faz com que a capacitância de entrada, potencialmente alta, seja desacoplada. Essa resistência reduz a tendência de o circuito oscilar sob as condições de baixa corrente. A utilização de um condensador de 10 pF

faz com que se filtrem frequências abaixo dos 16 kHz , tendo tipicamente para este trabalho frequência nas ordens dos megahertz.

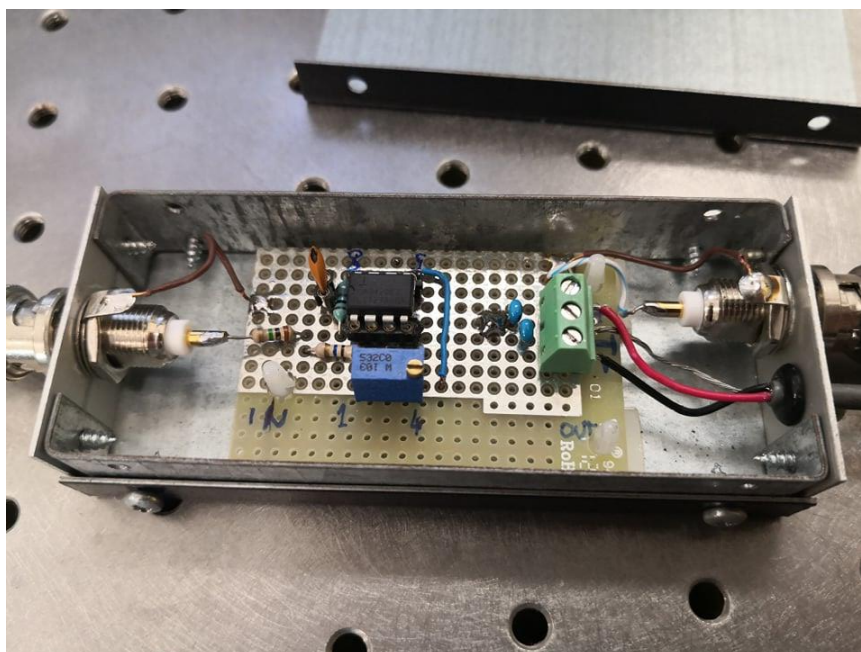


Figura 3.15: Imagem do picoamperímetro projetado.

O picoamperímetro foi alimentado por uma fonte de tensão com pilhas, pois este opera com tensões a partir dos 2 V . Tendo duas baterias de $1,5\text{ V}$ a alimentarem o amplificador operacional, esta trabalha perfeitamente nas condições necessárias à medição de fotocorrentes. Foi ainda necessário colocar essas baterias numa caixa isoladora, Figura 3.16. O ruído desta fonte revelou ser muito inferior ao duma doente comum.



Figura 3.16: Imagem da fonte de tensão que se utilizou neste trabalho.

3.3.2 Aquisição de dados

Assim sendo, os dados foram recolhidos com a ajuda de um osciloscópio. Depois da tensão passar pelo picoamperímetro, é analisada num osciloscópio de 200MHz da LeCroy®, Figura 3.17. Dentro do osciloscópio, correu-se o programa WaveSurfer® para que se pudesse analisar o sinal, Figura 3.18. Para cada dado recolhido foi preciso ajustar a escala de tempo para 2500 segundos e a escala da tensão para que se pudesse verificar a carga e a descarga no ecrã (entre os 50 e os 100 mV).

No fim, o programa permite gravar os dados num disco externo, em formato .CSV, indo a File e clicando em Save Waveform, Figura 3.19.



Figura 3.17: Imagem do osciloscópio iniciando o programa WaveSurfer.

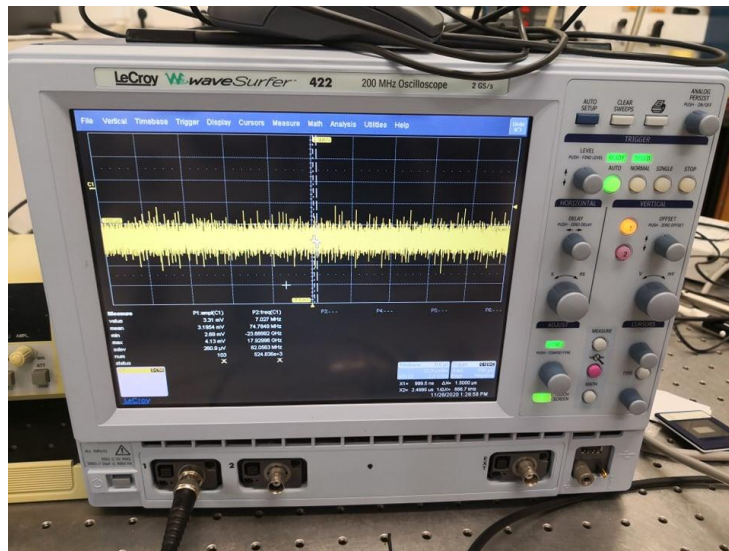


Figura 3.18: Imagem do osciloscópio a analisar um sinal.

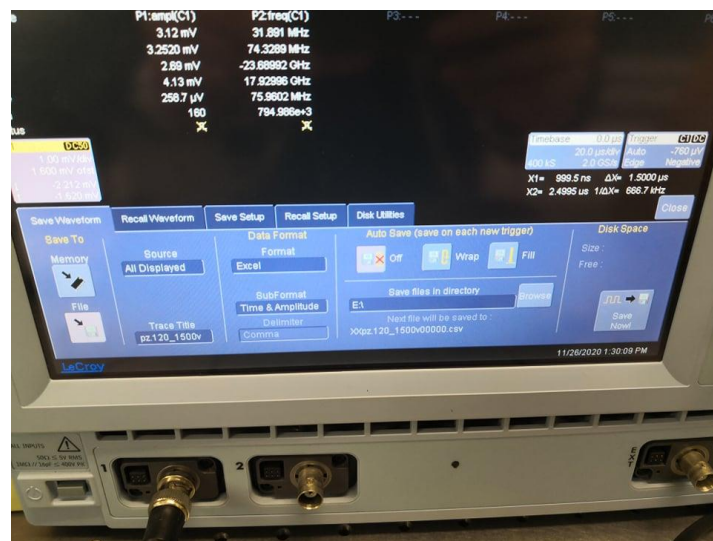


Figura 3.19: Imagem que mostra o programa a guardar a forma de onda num disco externo.

Resultados e discussão

Ao longo do capítulo 4 serão apresentados os resultados das medições realizadas a todos os tipos de dispositivos elaborados neste projeto de dissertação. Serão apresentados os resultados das cargas e descargas em filmes sobre suportes de cerâmica com o filme do polímero fotoativo PAZO. Também serão apresentados alguns dados com os sensores de vidro com duas camadas. Serão discutidos os ajustes, as áreas das curvas de carga e descarga assim como as capacidades retiradas dessas áreas. Será feita uma análise às cargas que se acumulam no processo de carga, assim também será feita uma análise para as cargas que ficaram no material no processo de descarga. Esses dados, como referido anteriormente, foram adquiridos através do osciloscópio de 200MHz da LeCroy®, no programa WaveForm. E, os ajustes, assim como as áreas foram retiradas com o auxílio do programa KaleidaGraph®. Por fim, será ainda feita uma discussão sobre os dados analisados.

4.1 Medidas e tratamento de dados

Depois de se extrair os dados do osciloscópio, estes passam por um processo de filtração, pois cada medida é feita num passo de 0,02 s até quase 4600 s.

Como se pode ver na Figura 4.1, referente a uma medição num sensor em cerâmica. Dá-se um pico mínimo, que é quando se liga o laser, e observa-se a curva de carga. Deixa-se o laser ligado até que haja uma saturação máxima no alinhamento dos cromóforos, pois o meio adquiriu uma polarização líquida, e consequentemente, armazenou energia no campo elétrico gerado pelo alinhamento dipolar. E, quando se desliga o laser, há um pico máximo de carga acumulada, e que vai descarregando ao longo do tempo, até que não haja um campo elétrico dipolar no material, e por consequente não haja corrente.

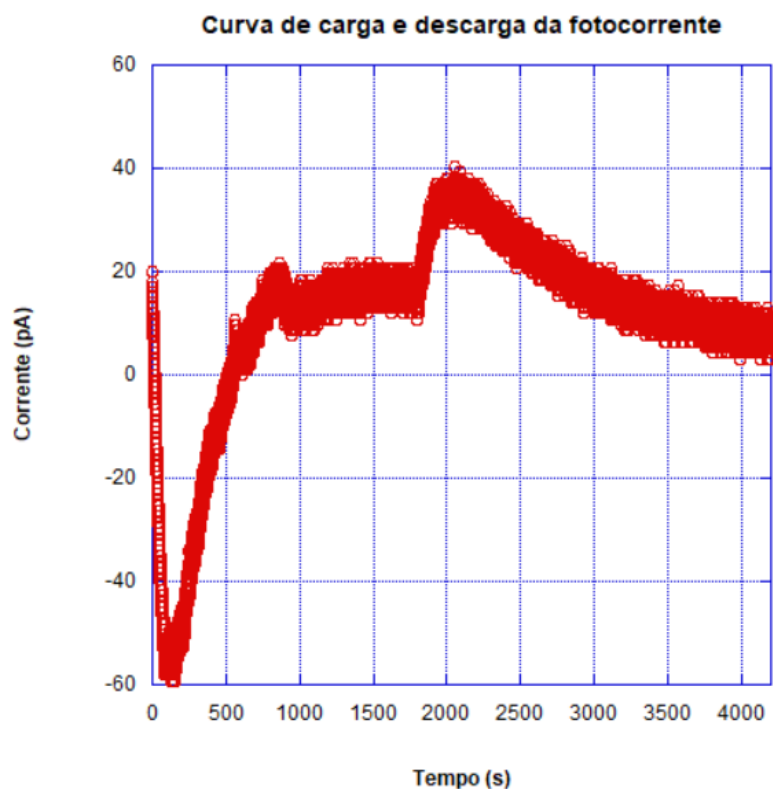


Figura 4.1: Gráfico da curva de carga e descarga da fotocorrente.

Como é possível observar no gráfico acima, as curvas obtidas podem também ser comparadas ao processo de criação de birrefringência, onde através de uma estimulação fotônica nas moléculas cromóforas do PAZO, estas vão-se gradualmente orientando, resultando num aumento da tensão lida que corresponde, por sua vez ao aumento da corrente transmitida no meio dipolar líquido. E, também se tem uma parte de decaimento que corresponde ao processo de relaxação de birrefringência, que tem início no momento em que a tensão aplicada é desligada onde os cromóforos regressam lentamente à disposição inicial, o que por sua vez se vai traduzir numa diminuição da corrente transmitida.

É de notar que as curvas obtidas apresentam um comportamento de crescimento e decaimento que vai de encontro a outros estudos semelhantes realizados em filmes de camada sobre camada de PAH/PAZO [8]. Todas as curvas, após o processo de relaxação, apresentam um valor residual de carga, o que sugere que certos cromóforos retiveram a orientação devido à birrefringência induzida e à fotoindução, pelo que se teve de fazer uso de uma placa de meia onda para limpar a “memória” da amostra. Acerca da análise da dinâmica temporal de cada processo de criação e de relaxação de birrefringência, ou de carga e descarga, pode-se recorrer

ao ajuste à contribuição de funções exponenciais, sendo que cada função corresponde a um tipo de comportamento: um rápido e um lento. Neste caso foi necessário recorrer-se a um ajuste com apenas uma função exponencial, pois tanto o processo de carga como o de descarga, demonstraram ser relativamente lentos. As funções de ajuste de carga e descarga, traduzem-se então:

$$I_{carga} = I_c \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) \quad (9)$$

onde I_{carga} é a intensidade do sinal transmitido, I_c é o fator associado à exponencial que representa a magnitude do processo e τ_c é a constante de tempo característica da carga. E:

$$I_{descarga} = I_d \exp\left(-\frac{t}{\tau_d}\right) \quad (10)$$

onde $I_{descarga}$ é a intensidade do sinal transmitido, I_d é o fator associado à exponencial que representa a magnitude do processo e τ_d é a constante de tempo característica da descarga.

Fazendo os ajustes das equações (9) e (10) da carga e descarga ao gráfico da Figura 4.1, tem-se os seguintes gráficos:

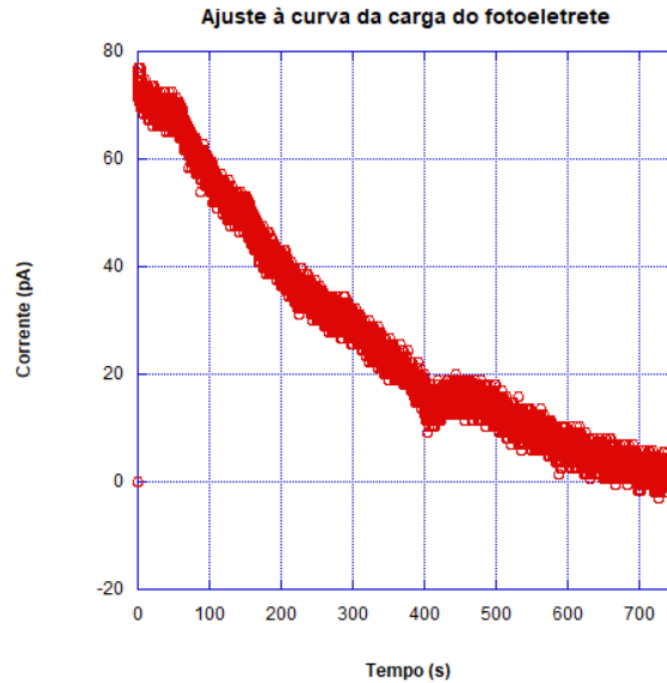


Figura 4.2: Ajuste à curva da carga do fotoeletrete.

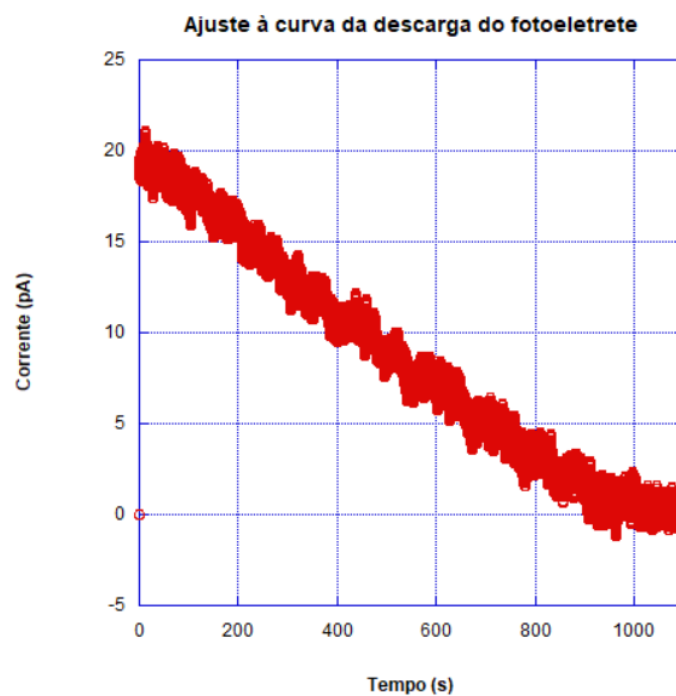


Figura 4.3: Ajuste à curva da descarga do fotoeletrete.

A partir dos gráficos dos ajustes, pôde-se retirar os valores de I_C , I_D , τ_C e τ_D , correspondendo aos valores de m_2 e m_3 . Dividindo a constante de decaimento da carga e da descarga pela resistência de $1\text{ G}\Omega$ dá a capacidade. E, integrando as curvas de carga e descarga acha-se a carga acumulada. Com esses dados, construiu-se a tabela 4.1.

Tabela 4.1: Tabela de tempos de carga e descarga obtida a partir dos dados dos ajustes.

	$I\text{ (pA)}$	$1/\tau\text{ (s}^{-1}\text{)}$ $(\times 10^{-3})$	$\tau\text{ (s)}$	Capacidade (μF)	Carga acumulada (μC)
Carga	$87,60 \pm 0,06$	$2,72 \pm 0,05$	368 ± 7	$0,368 \pm 0,007$	$29,6 \pm 0,8$
Descarga	$45,0 \pm 0,1$	$0,589 \pm 0,003$	1098 ± 3	$1,098 \pm 0,003$	$14,1 \pm 0,6$

Denotar também que os valores obtidos para a carga e descarga são mais elevados com os obtidos valores por Farinha [11] e por Quirina [8]. A tabela 4.2 compara os valores obtidos com os diferentes métodos. Daqui pode-se concluir que o tempo característico no presente trabalho é o maior registado e que os cromóforos ainda se encontram orientados. Monteiro [40] analisou a forma como a potência e o comprimento de onda, promovem a otimização da birrefringência fotoinduzida em filmes de PAZO. Mais concretamente, caracterizou a dependência dos tempos correspondentes à criação e à relaxação com a potência e o comprimento de onda do laser de escrita. Os tempos caraterísticos diminuem com o aumento de potência do laser de escrita, significando que a taxa de ciclos de fotoisomerização *trans-cis-trans* aumentam, em oposição ao aumento do sinal de birrefringência. O aumento do comprimento de onda do laser de escrita resulta num aumento das constantes de tempo caraterísticas da criação, que acompanha o decréscimo de absorvância do filme à mesma taxa, mantendo-se aproximadamente constante à da relaxação. Portanto, os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com os já obtidos por métodos óticos.

Tabela 4.2: Tabela de comparação de tempos de carga e descarga.

Método	Carga τ (s)	Descarga τ (s)
Birrefringência induzida por laser [8]	60 ± 6	4*
Birrefringência induzida por tensão a 25°C [10]	670 ± 80	88 ± 7
Densidade de corrente induzida no filme por aplicação de tensão numa área de 1,75cm ² .	60 ± 2	40 ± 1
Presente trabalho	368 ± 7	1098 ± 3

* Valor referente ao primeiro decaimento sendo que o segundo decaimento tem um tempo característico em certos casos ser maior do que um dia.

Calculou-se também o módulo da magnitude máxima do campo elétrico gerado pelo laser através da seguinte expressão:

$$I = \frac{1}{2} c \epsilon |\vec{E}_0|^2 \Leftrightarrow |\vec{E}_0|^2 = \frac{2I}{c\epsilon} \Leftrightarrow |\vec{E}_0| = \sqrt{\frac{2I}{c\epsilon}} \quad (12)$$

E:

$$|\vec{E}_0|^2 = E_{0x}^2 + E_{0y}^2 + E_{0z}^2 \quad (13)$$

Onde I é a irradiância, c é a velocidade da luz, ε é a permissividade e $|\vec{E}_0|^2$ é o módulo do campo elétrico. Estimou-se, primeiramente, a irradiância que é a potência do laser a dividir pela área do feixe. Sendo a potência 60 mW e o diâmetro do feixe $5,10 \text{ mm}$, tendo uma área de $20,43 \text{ mm}^2$, a irradiância é cerca de 1194 W/m^2 . Substituindo esse valor na equação (8) e dividindo pelos valores da velocidade da luz, $3,00 \times 10^8 \text{ m/s}$ e da permissividade, $8,854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$, obtém-se para a magnitude máxima do campo elétrico um valor de 948 V/m . Verificou-se que a área de incidência do laser, tendo $20,43 \text{ mm}^2$, cobre 12 dos 16 “dedos” do suporte sólido de cerâmica, com uma área de $35,96 \text{ mm}^2$ ($6,2 \times 5,8 \text{ mm}$), o que dá cerca de 57% da área dos dedos incidida pelo laser.

Portanto, a iluminação de uma área de 20 mm^2 induz uma corrente de cerca de 80 pA , o que significa que se colocássemos um filme de PAZO numa área de 100 m^2 , telhado de uma casa, teríamos correntes de cerca de $0,4 \text{ mA}$. Este valor não é muito elevado mas o filme fino não se encontra otimizado. Por exemplo, a presença de filmes mais espessos deverão induzir correntes mais elevadas.

4.2 Conclusões

A partir dos dados obtidos, verificou-se que apesar da potência do laser ser baixa, tem-se uma irradiância até considerável. Apesar do feixe só incidir em 57% da área dos dedos, obteve-se até um tempo de caga superior a alguns estudos como mostrado na Tabela 4.2. A descarga por outro lado, foi bastante mais lenta que todos os casos apresentados, o que traduz uma desorganização dos cromóforos mais lenta, depois de se organizarem todas em relação à direção perpendicular à luz incidente.

A fotocorrente foi medida e deu um resultado na ordem dos picoampere, como esperado.

Conclusão e perspectivas futuras

5.1 Conclusão

Este projeto de dissertação teve como principal objetivo o desenvolvimento de um sistema para medição de correntes de descarga fotoinduzida em fotoeletretes para caracterização dos mesmos. Assim sendo, desenvolveu-se um sistema que consiste numa fonte de luz eletromagnética monocromática, laser, um porta amostras que acondiciona as amostras, suportes com elétrodos interdigitados com filme depositado previamente preparadas por derramamento, um picoamperímetro que é alimentado por uma fonte de alimentação e um medidor das tensões das amostras, um osciloscópio. O sistema permitiu medir os transitórios de corrente induzidos pela luz, os quais revelaram claramente ciclos de carga e descarga compatíveis com orientação dipolar induzida por luz e relaxação após a remoção desta. É de notar que as curvas obtidas apresentam um comportamento de crescimento e decaimento que corresponde, em primeiro lugar, ao aumento da corrente induzida no meio dipolar líquido devido ao alinhamento dos cromóforos na direção perpendicular à do campo elétrico da luz incidente e, em seguida, um processo de relaxação de corrente associada à desorientação dipolar dos cromóforos, que tem início no momento em que a luz é desligada. Todas as curvas, após o processo de relaxação, apresentam um valor residual de carga, o que sugere que certos cromóforos retiveram a orientação devido à birrefringência fotoinduzida, a qual pode ser totalmente removida fazendo-se incidir na amostra luz circularmente polarizada.

5.2 Perspectivas futuras

No decorrer desta tese, foram identificados aspetos que podem vir a ser desenvolvidos numa perspetiva futura.

Sugere-se relativamente ao sistema, que este deva permitir um ganho maior para obter uma melhor resolução nas medições de corrente fotoinduzida, o que requer o redesenhar do circuito elétrico e conexões elétricas por forma a não deteriorar significativamente a razão sinal/ruído.

Seria bastante relevante desenvolverem-se filmes com uma maior concentração de cromóforos, ou aumentando a sua concentração na solução de origem, ou aumentando o número de camadas, já que, aumentando a densidade de cromóforos presentes nos filmes espera-se um aumento das fotocorrentes induzidas.

Bibliografia

- [1] C. A. Hill, M. C. Such, D. Chen, J. Gonzalez, and W. M. K. Grady, "Battery energy storage for enabling integration of distributed solar power generation," *IEEE Trans. Smart Grid*, vol. 3, no. 2, pp. 850–857, 2012, doi: 10.1109/TSG.2012.2190113.
- [2] N. S. Lewis, "Toward cost-effective solar energy use," *Science*, vol. 315, no. 5813. American Association for the Advancement of Science, pp. 798–801, Feb. 09, 2007, doi: 10.1126/science.1137014.
- [3] K. Wang, H. Wu, Y. Meng, and Z. Wei, "Conducting polymer nanowire arrays for high performance supercapacitors," *Small*, vol. 10, no. 1. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 14–31, Jan. 15, 2014, doi: 10.1002/sml.201301991.
- [4] C. Hu, L. Song, Z. Zhang, N. Chen, Z. Feng, and L. Qu, "Tailored graphene systems for unconventional applications in energy conversion and storage devices," *Energy and Environmental Science*, vol. 8, no. 1. Royal Society of Chemistry, pp. 31–54, Jan. 01, 2015, doi: 10.1039/c4ee02594f.
- [5] H. Wang, Y. Liang, T. Mirfakhrai, Z. Chen, H. S. Casalongue, and H. Dai, "Advanced asymmetrical supercapacitors based on graphene hybrid materials," *Nano Res.*, vol. 4, no. 8, pp. 729–736, Apr. 2011, doi: 10.1007/s12274-011-0129-6.
- [6] G. M. Sessler, "Physical principles of electrets," Springer, Berlin, Heidelberg, 1980, pp. 13–80.
- [7] Q. Alexandra., "Estudo da formação de filmes nanoestruturados para aplicação em fotónica," Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2007.
- [8] Q. Ferreira, P. A. Ribeiro, O. N. Oliveira, and M. Raposo, "Long-term stability at high temperatures for birefringence in PAZO/PAH layer-by-layer films," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 3, pp. 1470–1477, Mar. 2012, doi: 10.1021/am201722x.
- [9] Q. Ferreira *et al.*, "Determination of degree of ionization of poly(allylamine hydrochloride) (PAH) and poly[1-[4-(3-carboxy-4 hydroxyphenylazo)benzene sulfonamido]-1,2-ethanediyl, sodium salt] (PAZO) in layer-by-layer films using vacuum photoabsorption spectroscopy," *Langmuir*, vol. 29, no. 1, pp. 448–455, Jan. 2013, doi: 10.1021/la304036h.

- [10] P. de Jesus Lança Morgado Pereira Zagalo, "Medição do Efeito Eletro-óptico em Filmes Poliméricos," 2017. Accessed: Dec. 12, 2020. [Online]. Available: <https://github.com/joaomloureiro/novathesis>.
- [11] P. D. A. Farinha, "Desenvolvimento de dispositivos de conversão e armazenamento de carga utilizando filmes finos de PAZO," Universidade Nova de Lisboa, 2016.
- [12] O. HEAVISIDE, *Electromagnetic induction and its propagation. Electrization and electrification. Natural electrets*. 1885.
- [13] G. M. Sessler and J. E. West, "Self-Biased Condenser Microphone with High Capacitance," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 34, no. 11, pp. 1787–1788, Nov. 1962, doi: 10.1121/1.1909130.
- [14] X. Huiming, C. Gangjin, C. Xumin, C. Z.-S. Reports, and U. 2017, "A flexible electret membrane with persistent electrostatic effect and resistance to harsh environment for energy harvesting," *nature.com*, 2017, Accessed: Nov. 23, 2020. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/s41598-017-07747-y>.
- [15] M. Eguchi, "On the permanent electret," *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 49, no. 289, pp. 178–192, Jan. 1925, doi: 10.1080/14786442508634594.
- [16] E. Fukada, "Piezoelectricity in polymers and biological materials," *Elsevier*, 1968, Accessed: Nov. 23, 2020. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0041624X68901327>.
- [17] M. Raposo, P. A. Ribeiro, and J. N. Marat-Mendes, "Interaction of corona discharge species with teflon-fep(fluoroethylenepropylene) foils," *Ferroelectrics*, vol. 134, no. 1, pp. 235–240, Sep. 1992, doi: 10.1080/00150199208015594.
- [18] H. Kawai, "The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride)," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 8, no. 7, pp. 975–976, Jul. 1969, doi: 10.1143/jjap.8.975.
- [19] A. J. Lovinger, "Ferroelectric polymers," *science.sciencemag.org*, 1983, Accessed: Nov. 23, 2020. [Online]. Available: <https://science.sciencemag.org/content/220/4602/1115.abstract>.
- [20] T. Furukawa, "Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers," *Phase Transitions*, vol. 18, no. 3–4, pp. 143–211, Aug. 1989, doi: 10.1080/01411598908206863.
- [21] J. A. Giacometti *et al.*, "Study of poling behavior of biaxially stretched poly(vinylidene fluoride) films using the constantcurrent corona triode," *Cit. J. Appl. Phys.*, vol. 78, p. 5597, 1995, doi: 10.1063/1.359682.
- [22] F. I. Mopsik and M. G. Broadhurst, "Molecular dipole electrets," *J. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 10, p. 4204, Oct. 1975, doi: 10.1063/1.321433.
- [23] X. Zhang, G. M. Sessler, and Y. Wang, "Fluoroethylenepropylene ferroelectret films with cross-tunnel structure for piezoelectric transducers and micro energy harvesters," *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 7, p. 074109, Aug. 2014, doi: 10.1063/1.4893367.

- [24] X. Zhang, L. Wu, and G. M. Sessler, "Energy harvesting from vibration with cross-linked polypropylene piezoelectrets," *AIP Adv.*, vol. 5, no. 7, p. 077185, Jul. 2015, doi: 10.1063/1.4928039.
- [25] P. Pondrom, J. Hillenbrand, G. M. Sessler, J. Bös, and T. Melz, "Vibration-based energy harvesting with stacked piezoelectrets," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 17, p. 172901, Apr. 2014, doi: 10.1063/1.4874305.
- [26] X. Zhang, P. Pondrom, L. Wu, and G. M. Sessler, "Vibration-based energy harvesting with piezoelectrets having high d31 activity," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, no. 19, p. 193903, May 2016, doi: 10.1063/1.4948649.
- [27] A. Cuadras, M. Gasulla, and V. Ferrari, "Thermal energy harvesting through pyroelectricity," *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 158, no. 1, pp. 132–139, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.sna.2009.12.018.
- [28] F. Nadzhakov, G., Godisnik, "Photoelectrets and Their Applications," 1936.
- [29] R. Castagna *et al.*, "Photochromic electret: A new tool for light energy harvesting," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, no. 1, pp. 51–57, Jan. 2012, doi: 10.1021/jz2014506.
- [30] Y. K. Kim, J. H., Hong, K. M., Na, H. S., & Han, "Polymer thin films containing azo dye for rewritable media.," *Japanese J. Appl. Phys.* 40, 2001.
- [31] X. Meng, A. Natansohn, and P. Rochon, "Azo polymers for reversible optical storage. 11 poly{4,4'-(1-methylethylidene)bisphenylene 3-[4-(4-nitrophenylazo)phenyl]-3-azapentanedioate},," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 34, no. 8, pp. 1461–1466, Jun. 1996, doi: 10.1002/(SICI)1099-0488(199606)34:8<1461::AID-POLB9>3.0.CO;2-V.
- [32] Z. Sekkat, J. Wood, and W. Knoll, "Reorientation mechanism of azobenzenes within the trans → cis photoisomerization," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 47, pp. 17226–17234, 1995, doi: 10.1021/j100047a029.
- [33] A. Natansohn, P. Rochon, J. Gosselin, and S. Xie, "Azo Polymers for Reversible Optical Storage. 1. Poly[4'-[[2-(acryloyloxy)ethyl]ethylamino]-4-nitroazobenzene]," *Macromolecules*, vol. 25, no. 8, pp. 2268–2273, Apr. 1992, doi: 10.1021/ma00034a031.
- [34] G. S. Hartley, "The cis-form of azobenzene," *Nature*, vol. 140, no. 3537. p. 281, 1937, doi: 10.1038/140281a0.
- [35] K. G. Yager and C. J. Barrett, "Azobenzene Polymers for Photonic Applications," in *Smart Light-Responsive Materials*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008, pp. 1–46.
- [36] C. Cojocariu and P. Rochon, "Light-induced motions in azobenzene-containing polymers," in *Pure and Applied Chemistry*, Jan. 2004, vol. 76, no. 7–8, pp. 1479–1497, doi: 10.1351/pac200476071479.
- [37] S. W. Choi, S. Kawauchi, N. Y. Ha, and H. Takezoe, "Photoinduced chirality in azobenzene-containing polymer systems," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, no. 28. The Royal Society of Chemistry, pp. 3671–3681, Jul. 10, 2007, doi: 10.1039/b702835k.

- [38] H. Rau and S. Yu-Quan, "Photoisomerization of sterically hindered azobenzenes," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 42, no. 2–3, pp. 321–327, Apr. 1988, doi: 10.1016/1010-6030(88)80075-3.
- [39] P. Farinha, S. Sérgio, P. A. Ribeiro, and M. Raposo, "Birefringence creation by solar light: A New Approach to the Development of Solar Cells with Azobenzene Materials." SciTePress, pp. 367–370, 2016, Accessed: Nov. 23, 2020. [Online]. Available: <https://novaresearch.unl.pt/en/publications/birefringence-creation-by-solar-light-a-new-approach-to-the-devel>.
- [40] A. Rita Besteiro de Oliveira Monteiro, F. DE Automontados Pah, and D. M. Paulo António F Ribeiro, "Estudo da dinâmica da criação e da relaxação de birrefringência fotoinduzida em filmes automontados de PAH/PAZO," Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2013. Accessed: Nov. 23, 2020. [Online]. Available: <https://run.unl.pt/handle/10362/11042>.
- [41] J. A. Giacometti and J. Sinézio Carvalho Campos, "Constant current corona triode with grid voltage control. Application to polymer foil charging," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 61, no. 3, pp. 1143–1150, Mar. 1990, doi: 10.1063/1.1141438.
- [42] B. Gross and R. H.- Insulation, "Electron emission from electron-irradiated dielectrics," *IEEE Trans. Electr.*, 1991, Accessed: Nov. 23, 2020. [Online]. Available: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/68222/>.
- [43] R. Piron, E. Toussaere, D. Josse, S. Brasselet, and J. Zyss, "Towards non-linear photonics in all-optically poled polymer microcavities," *Synth. Met.*, vol. 115, no. 1, pp. 109–119, Nov. 2000, doi: 10.1016/S0379-6779(00)00312-X.
- [44] A. Mellinger, F. C. González, and R. Gerhard-Multhaupt, "Photostimulated discharge in electret polymers: An alternative approach for investigating deep traps," in *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Apr. 2004, vol. 11, no. 2, pp. 218–226, doi: 10.1109/TDEI.2004.1285890.
- [45] F. Zheng, W. Li, M. Gu, Z. An, and Y. Zhang, "Photo-stimulated discharge current in polyimide films," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 24, no. 3, pp. 1802–1808, 2017, doi: 10.1109/TDEI.2017.006372.
- [46] Z. Zhu, Y. Zhang, Z. An, and F. Zheng, "Methodological investigation on photo-stimulated discharge to obtain accurate trap information in polymer dielectrics," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 22, no. 8, 2011, doi: 10.1088/0957-0233/22/8/085109.
- [47] A. Mellinger, F. C. Gonzalez, R. Gerhard-Multhaupt, L. F. Santos, and R. M. Faria, "Photostimulated discharge of corona and electron-beam charged electret polymers," in *Proceedings - International Symposium on Electrets*, 2002, pp. 7–10, doi: 10.1109/ise.2002.1042932.
- [48] D. Ball, J. Hill, and R. Scott, "The Basics of General, Organic, and Biological Chemistry, v. 1.0," *Chem. Dep. Books*, Mar. 2011, Accessed: Nov. 28, 2020. [Online]. Available: https://engagedscholarship.csuohio.edu/scichem_bks/2.

- [49] "Azobenzene 98 % | 103-33-3 | Sigma-Aldrich."
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/424633?lang=pt®ion=PT>
 (accessed Nov. 28, 2020).
- [50] "Textile Chemistry Developments | Textile World." <https://www.textileworld.com/textile-world/features/2015/09/textile-chemistry-developments-2/> (accessed Nov. 28, 2020).
- [51] P. A. M. F. Ribeiro, "Caracterização dielétrica e eletroóptica do copolímero acrílico funcionalizado com o cromóforo 4-[N-etil-N-(2-hidroxietil)]amino-2-cloro-4-nitro-azobenzeno," Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.
- [52] P. U. Veer, "(PDF) Investigation of the surface relief grating formation on amorphous azobenzene polymer films."
https://www.researchgate.net/publication/277845356_Investigation_of_the_surface_relief_grating_formation_on_amorphous_azobenzene_polymer_films (accessed Nov. 28, 2020).
- [53] R. H. El Halabieh, O. Mermut, and C. J. Barrett, "Using light to control physical properties of polymers and surfaces with azobenzene chromophores," in *Pure and Applied Chemistry*, Jan. 2004, vol. 76, no. 7–8, pp. 1445–1465, doi: 10.1351/pac200476071445.
- [54] "Poly[1-[4-(3-carboxy-4-hydroxyphenylazo)benzenesulfonamido]-1,2-ethanediyl, sodium salt] technical grade | 219957-04-7 | Sigma-Aldrich."
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/346411?lang=pt®ion=PT>
 (accessed Nov. 28, 2020).
- [55] "Interdigitated Gold Electrode / 200 microns lines and gaps."
<https://ic.metrohm.dk/en/products/electrochemistry/electrochemistry-electrodes/IDEAU200> (accessed Nov. 28, 2020).
- [56] "(No Title)." http://www.dropsens.com/en/pdfs_productos/new_brochures/g-ideau5_g-ideau10.pdf (accessed Nov. 28, 2020).
- [57] I. C. G. Marques, "Inês Correia Gonçalves Marques," 2016. Accessed: Nov. 28, 2020. [Online]. Available: <https://run.unl.pt/handle/10362/19721>.
- [58] M. Keeney, X. Y. Jiang, M. Yamane, M. Lee, S. Goodman, and F. Yang, "Nanocoating for biomolecule delivery using layer-by-layer self-assembly," *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 3, no. 45. Royal Society of Chemistry, pp. 8757–8770, Nov. 11, 2015, doi: 10.1039/c5tb00450k.